

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

В. Е. Коноплев

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ МЕТАЛЛАКАРБОРАНЫ

Монография

Москва
2015

УДК 543

ББК 24.4

К64

Коноплев В. Е.

Электронодефицитные металлокарбораны: монография. – М.:

ВНИИГиМ имени А.Н. Костякова, 2015. – 58 с.

Рецензенты:

Кандидат химических наук *Д.В. Муратов*

Кандидат химических наук *Д.А. Логинов*

УДК 543

ББК 24.4

© Коноплев В. Е., 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. (5–7)-Вершинные кластеры	6
2. (8–9)-Вершинные кластеры	11
3. 10-Вершинные кластеры	14
4. 11-Вершинные кластеры	25
5. 12-Вершинные кластеры	42
6. (13–14)-Вершинные кластеры	47
Библиографический список	50

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия Хотторном (1965 г.) изолобальной аналогии между η^5 -циклопентадиенильным и η^5 -дикарболлильным лигандами получено множество металлокарборанов переходных металлов различного строения и состава на основе высших, средних и малых карборанов. Развитие этой области химии происходило главным образом в направлении создания новых типов моно- и полиядерных металлокарборановых кластеров, обычно с использованием реакций полиэдрического расширения, или путем модифицирования органических и/или неорганических лигандов, входящих в их состав. При этом строение и состав самих карборановых лигандов в комплексах обычно не менялся, не считая внедрения нового металла в полиядерных соединениях или функционализации моноядерных комплексов за счет побочных или прямых реакций, например, электрофильного замещения.

Другие типы реакций, например, приводящие к изменению кластерной геометрии металлокарборанов, внутримолекулярным политопным или скелетным перегруппировкам исследовались достаточно редко. Известно, что такие процессы обычно происходят в специфических, часто весьма жестких условиях, например, под действием сильных оснований или одноэлектронных восстановителей, в процессе высокотемпературного термолиза или более мягкого термолиза, но исключительно для стерически затрудненных комплексов [1,2]. В этих же условиях иногда происходят и реакции полиэдрического сжатия с отрывом остовных борсодержащих фрагментов и образованием новых комплексов с меньшим количеством вершин, которые также относятся к процессам структурной перестройки металлокарборановых кластеров. До начала настоящей работы информация о таких реакциях была ограничена всего несколькими публикациями, в которых в результате термолиза или других реакций происходил отрыв в основном одного [3] или, в редких случаях, двух [4] ВН-фрагментов от исходного *нидо*/клозо-карборана или *клозо*-металлокарборана.

В 1976 г. К. Уэйдом была предложена теория, и на ее основании выведено правило, позволяющее связывать геометрию кластера с его электронным строением [1]. Согласно этому правилу полиэдры должны иметь $2(n+k+1)$ скелетных электронов (СЭ) (n – число вершин полиэдра, k – число вершин, необходимых для достройки полиэдра до *клозо*-кластера, являющегося дельтаэдром). При подсчете СЭ учитывается, что элемент, входящий в состав кластера, и его внешние лиганды вносят в каркас $N+M-L$ СЭ (N – количество валентных электронов данного атома; M – количество электронов лиганда; $L = 2$ для непере-ходных элементов; для переходных металлов, находящихся в октаэдрическом окружении лигандов $L = 12$, в плоскочувратном – 10 [2,3]). Однако существуют электроноизбыточные и электронодефицитные кластеры, не удовлетворяющие правилу Уэйда, причем большую часть среди “антиуэйдовских” кластеров составляют комплексы второго типа, имеющие скелетных электронов меньше, чем предсказывает теория (*изоклозо*, или *гипер-клозо** ($2n$), *изонидо* ($2n+2$), *изо-арахно* ($2n+4$) и т.д.). Особый класс электронодефицитных кластеров составляют *пилео*-комплексы, имеющие по крайней мере одну вершину, лежащую над треугольной гранью. Показано [7], что такая вершина (“шапка”) вносит электроны в полиэдр, но не увеличивает числа его скелетных молекулярных орбиталей. Например, для одношапочного полиэдра должно выполняться правило $2n$, для двухшапочного – $2n-2$ и т.д.

Данная монография посвящена различным методам получения металлоборанов, металлокарборанов и металлгетераборанов, не удовлетворяющих правилу Уэйда, содержащих в каркасе металлы VI-VIII групп. В работу не вошли некоторые типы соединений – *псевдоклозо*- и *семи-псевдоклозо*-металлокарбораны, подробно описанные в ряде обзорных статей [8,9]. Также не рассматриваются *мегалло*-кластеры, представляющие собой сопряженные полиэдры, к которым не

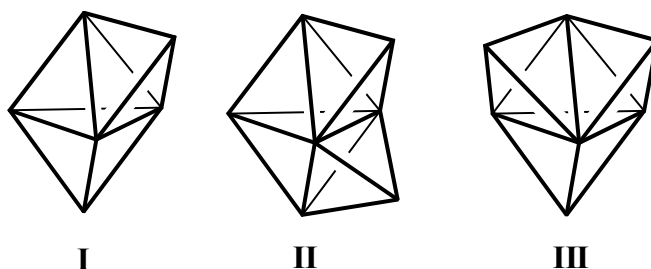
* Вопрос о том, что считать электронодефицитным центром в таких соединениях, а именно весь кластер в целом (*гипер-клозо* модель Хоторна [4]) или атом металла, который в этом случае, как полагают, должен участвовать в связывании с карборановым или борановым лигандом посредством 4-х, а не 3-х *d*-орбиталей (*изоклозо* модель Гринвуда-Кеннеди [5]), хотя уже давно обсуждается в литературе [6], пока все-же остается до конца не выясненным.

применим обычный подсчет скелетных электронов (СЭ) (исключение составляют *коммо*-комплексы, в которых каждый субкластер рассматривают в отдельности).

В обзоре все кластеры расположены в порядке увеличения числа вершин в полиэдре.

1. (5–7)-ВЕРШИННЫЕ КЛАСТЕРЫ

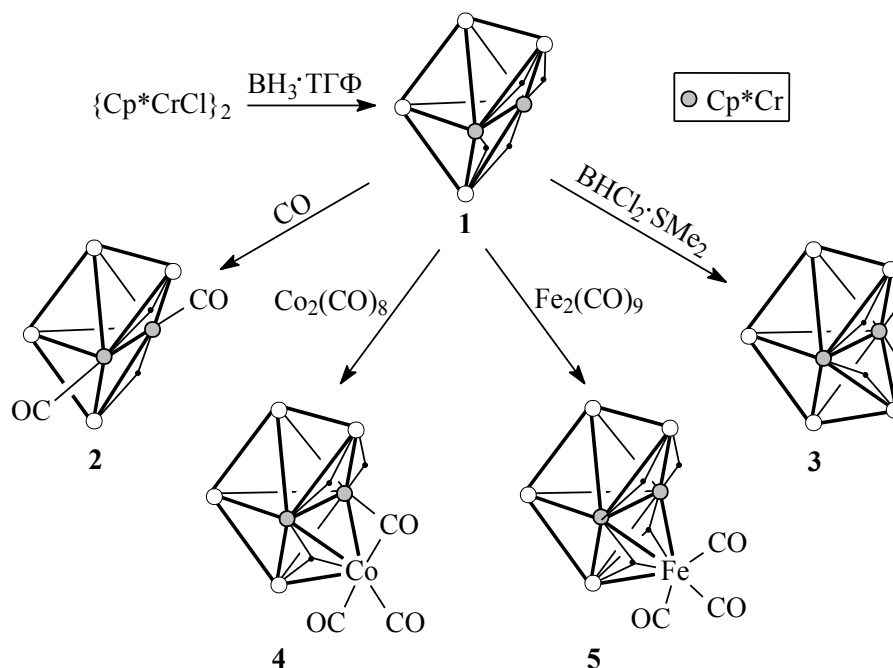
При действии $\text{ВН}_3 \cdot \text{ТГФ}$ на комплекс $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}\}_2$ получен хромаборан с перметилированными циклопентадиенильными кольцами $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}\}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (**1**)[†] ($2n-2$ СЭ[‡]; геометрия тригональной бипирамиды с одной дополнительной вершиной (структура **I**)), обработка которого СО приводит к $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCO}\}_2\text{B}_4\text{H}_6$ (**2**), такой же геометрии, но с $2n$ СЭ [10]. При взаимодействии же комплекса **1** с $\text{ВНCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ в толуоле образуется $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}\}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (**3**) [11,12]. Реакция **1** с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ или с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ приводит соответственно к комплексам $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}\}_2\text{B}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ (**4**) и $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}\}_2\text{B}_4\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**5**) [12]. Хромабораны **3-5** имеют $2n-2$ СЭ и геометрию двухшапочной тригональной бипирамиды (структура **II**).



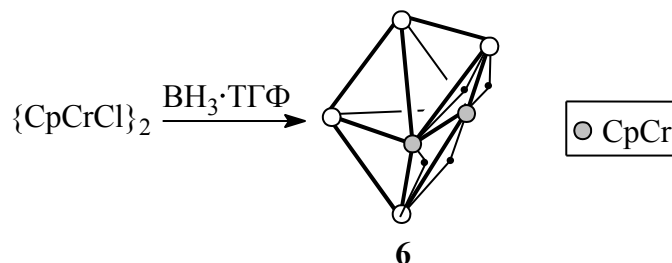
[†] Обозначения, используемые в схемах:

• С (CH); ○ В (ВН); • Н.

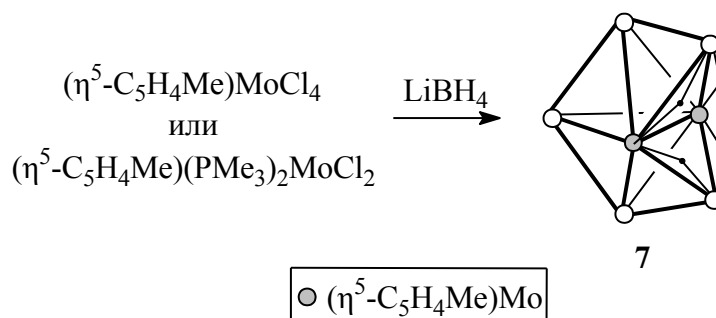
[‡] Данный кластер имеет 10 СЭ $\{4 \times [3e^-(\text{В}) + 1e^-(\text{Н}) - 2e^- (\text{для непереходных элементов})] + 2 \times [6e^-(\text{Cr}) + 5e^-(\text{Cr}) - 12e^- (\text{для переходных металлов})]\}$, для $n = 6$, следовательно, должно выполняться условие $2n-2$.



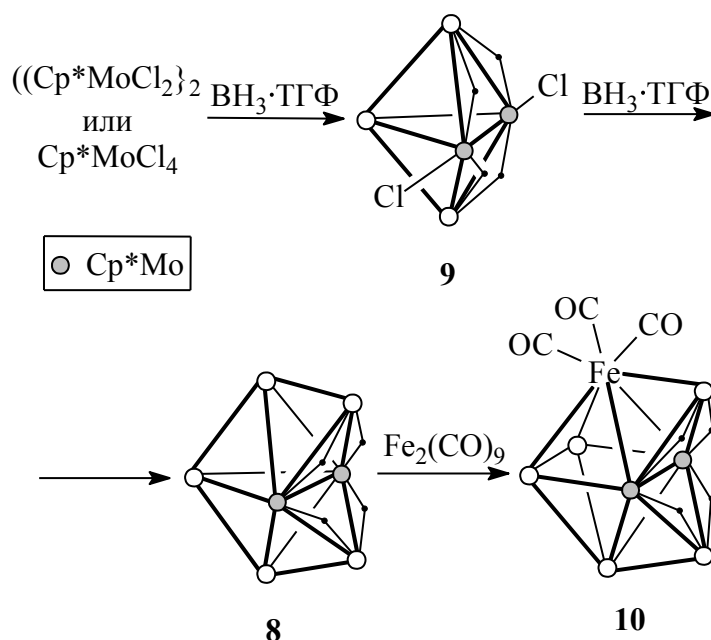
Аналогично комплексу **1** может быть получен хромаборан $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}\}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (**6**), также с $2n-2$ СЭ, содержащий незамещенные циклопентадиенильные лиганды [13].



Молибденаборановый кластер с монометилзамещенными циклопентадиеновыми кольцами $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mo}\}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (**7**) ($2n-2$ СЭ) образуется при взаимодействии $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{MoCl}_4$ или $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{PMe}_3)_2\text{MoCl}_4$ с литийборгидридом [14].

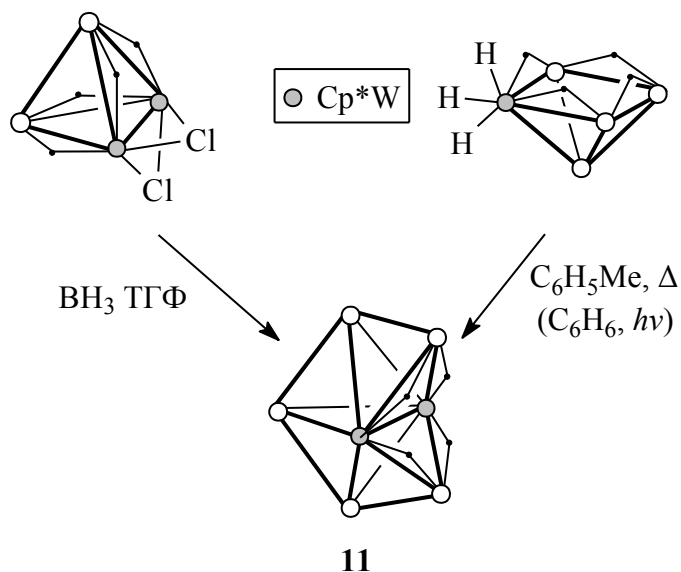


Аналогичный комплекс $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}\}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (**8**) ($2n-2$ СЭ, структура **II**) получен при действии $\text{BH}_3\cdot\text{ТГФ}$ на $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MoCl}_2\}_2$ или $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MoCl}_4$ [11,15]. Оказалось, что комплекс $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MoCl}\}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (**9**) ($2n$ СЭ, геометрия тригональной бипирамиды) является промежуточным соединением этой реакции [11,15-17]. Взаимодействие комплекса **8** с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ приводит к $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}\}_2\text{B}_5\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**10**) ($2n-2$ СЭ, структура “двухшапочного” октаэдра) [12].

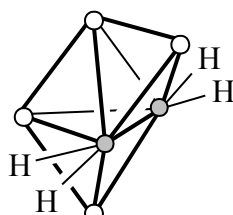
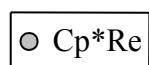


Вольфрамаборан $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}\}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (**11**) с аналогичным **8** электронным строением ($2n-2$ СЭ) и геометрией (структура **II**) образуется при действии

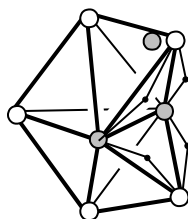
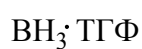
$\text{BH}_3 \cdot \text{ТГФ}$ на комплекс $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}\}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{B}_2\text{H}_6$ [18]. Фотолиз или термолиз *нидо*-($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{H}_3\text{WB}_4\text{H}_8$ также приводит к комплексу **11** [19-21].



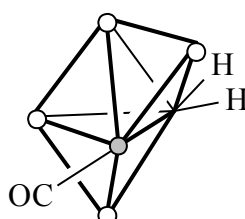
Взаимодействие в толуоле комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$, $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3\}_2$ или $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2\}_2$ с LiBH_4 приводит к $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}\}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (**12**) ($2n$ СЭ; структура **I**), который реагирует с $\text{BH}_3 \cdot \text{ТГФ}$ с образованием ренаборана $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_2\}_2\text{B}_4\text{H}_4$ (**13**) ($2n$ СЭ; структура **II**). Нагревание **12** в атмосфере CO приводит к замещению двух гидридных лигандов у одного из атомов металла на карбонил с образованием комплекса $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCO}\}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_2\}\text{B}_4\text{H}_4$ (**14**) ($2n$ СЭ; структура **I**) [22-24].



12

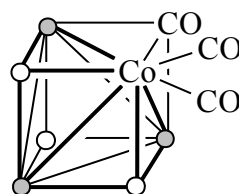
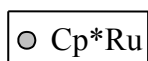
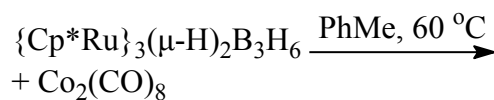


13



14

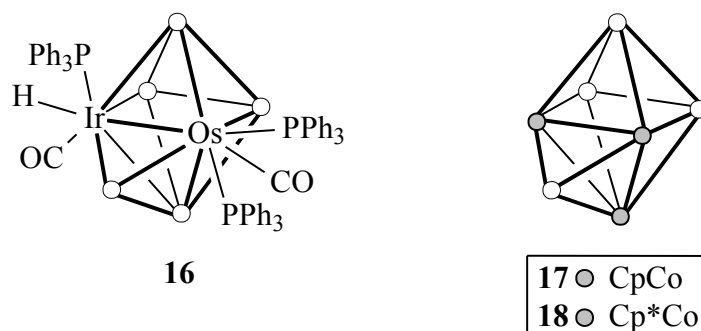
Взаимодействием $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3(\mu\text{-H})_2\text{B}_3\text{H}_6$ с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в толуоле получен комплекс $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3(\mu_3\text{-CO})\text{Co}(\text{CO})_2\text{B}_3\text{H}_3$ (**15**), имеющий структуру двухшапочной тригональной бипирамиды (**III**) с иным, по сравнению с **II**, расположением дополнительных вершин [25]. Данный кластер имеет $2n-2$ СЭ, т.е. является электронодефицитным, что согласуется с теорией *тилео*-кластеров.



15

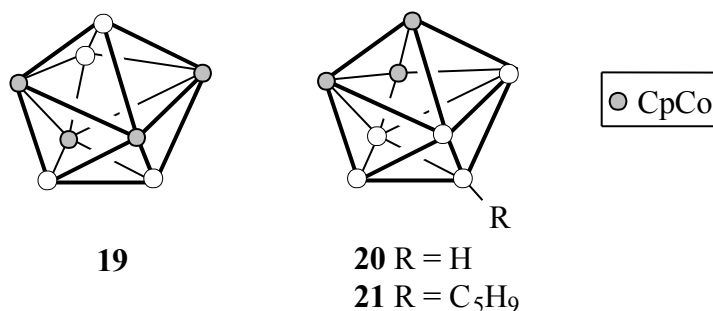
Наряду с комплексом **10**, имеющим структуру “двухшапочного” октаэдра, известны и октаэдрические металлоработы с одной дополнительной вершиной.

К таким кластерам относятся 2-Н-2,3-(CO)₂-2,3,3-(PPh₃)₃-нилео-2,3-IrOsB₅H₅ (**16**), который образуется при последовательной обработке (Ph₃P)₂(CO)OsB₅H₉ метиллитием и IrCl(CO)(PPh₃)₂ [26], и клозо-(η⁵-L)₃Co₃B₄H₄ (L = C₅H₅ (**17**) [27,28], L = C₅Me₅ (**18**) [29,30]), полученные при взаимодействии [B₅H₈]⁻Na⁺ с избытком CoCl₂ и CpNa (Cp*Na). Металлабораны **16-18** имеют 2n СЭ.

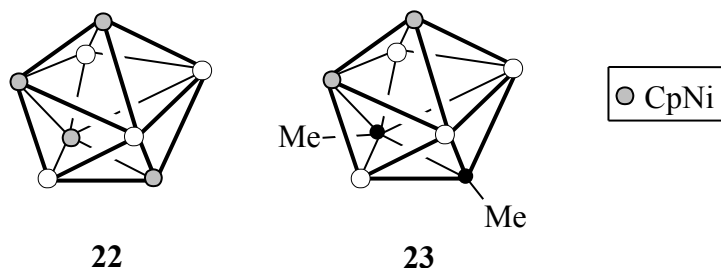


2. (8-9)-ВЕРШИННЫЕ КЛАСТЕРЫ

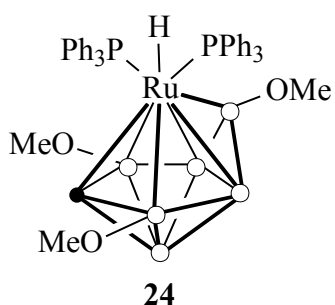
При взаимодействии пентаборат-аниона [B₅H₈]⁻ с избытком CoCl₂ и CpNa кроме **17** получен еще один кластер клозо-(η⁵-C₅H₅)₄Co₄B₄H₄ (**19**) [27,31]. Изоэлектронные ему комплексы 8-R-1,2,3-(η⁵-C₅H₅)₃-клозо-Co₃B₅H₄ (R = H (**20**), C₅H₉ (**21**)) образуются при соконденсации паров Co, B₅H₉ и CpH [32]. Геометрия кластеров **19-21** является обычной для 8-вершинных клозо-полиэдров (додекаэдр, симметрия D_{2d}), хотя они имеют 2n СЭ и являются электронодефицитными.



Изоструктурные комплексам **19-21** никелaborан *клозо*-(η^5 -C₅H₅)₄Ni₄B₄H₄ (**22**) и никелакарборан *клозо*-(η^5 -C₅H₅)₂Ni₂Me₂C₂B₄H₄ (**23**) получены при действии никелацена на [B₅H₈]⁻Na⁺ или [2,3-Me₂-*нидо*-C₂B₄H₅]⁻Na⁺ соответственно и имеют 2n+4 электрона, т.е., напротив, являются электроноизбыточными [33,34].

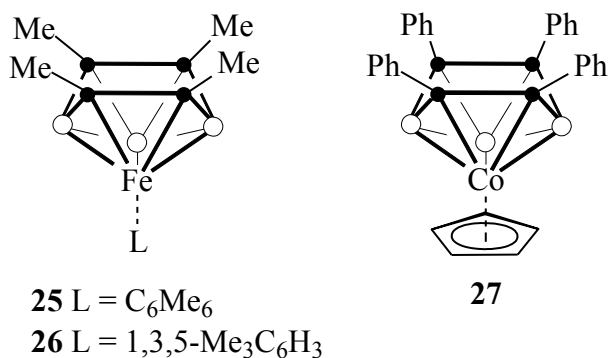


Первым и пока единственным примером *нилео*-кластера, имеющего структуру пентагональной бипирамиды с одной дополнительной “шапкой”, является комплекс 2,2-(PPh₃)₂-2-H-3,6,8-(OMe)₃-*нилео*-2,1-RuCB₆H₄ (**24**) (2n СЭ), полученный в качестве одного из продуктов реакции полиэдрического сжатия [*нидо*-CB₁₀H₁₃]⁻Cs⁺, промотируемого 16-электронным комплексом RuCl₂(PPh₃)₃ [35,36].

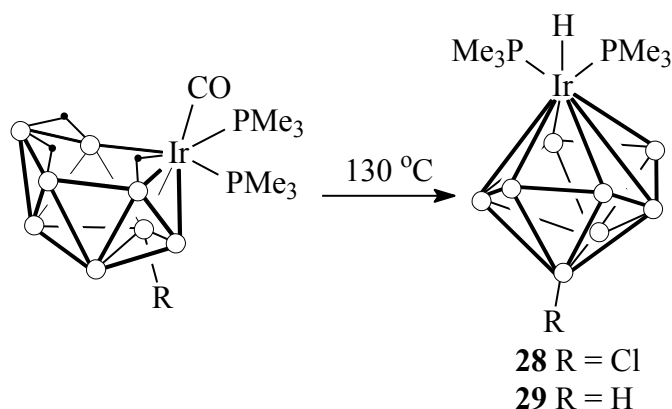


Взаимодействие B₅H₉ или B₆H₁₀ с 2-бутином в толуоле и парами атомарного Fe в высоковакуумной установке приводит к образованию смеси комплексов 1-(η^6 -L)-4,5,7,8-Me₄-1,4,5,7,8-FeC₄B₃H₃ (L = C₆Me₆ (**25**) и L = PhMe (**26**)) [37], а совместная конденсация B₅H₉, цикlopентадиена, PhC≡CPh и паров атомарного

Со приводит к 1-(η^6 -C₅H₅)-4,5,7,8-Ph₄-1,4,5,7,8-CoC₄B₃H₃ (**27**) [32]. Эти кластеры имеют *арахно*-структуру, но число СЭ, соответствующее *нидо*-геометрии (2n+4).

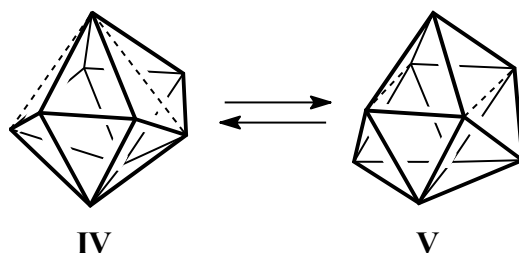


Интересный комплекс 1-Н-1,1-(PMe₃)₂-8-Cl-*гипер-клозо*-1-IrB₈H₇ (**28**) (структура **IV**), имеющий 2n СЭ, получен в результате термолиза 2-СО-2,2-(PMe₃)₂-3-Cl-*нидо*-2-IrB₈H₁₀. В аналогичных условиях соответствующий незамещенный комплекс 1-Н-1,1-(PMe₃)₂-*гипер-клозо*-1-IrB₈H₈ (**29**) был синтезирован лишь в следовом количестве [38].



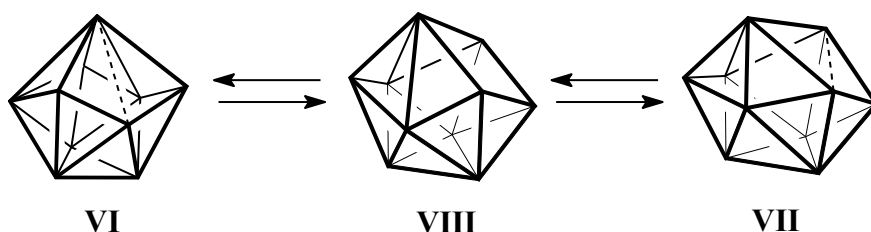
Геометрия кластера **IV** отличается от трехшапочной тригональной призмы **V**, характерной для классических 9-вершинников. Однако первый полиэдр можно перевести во второй и обратно в результате двух dsd-преобразований

(diamond-square-diamond).



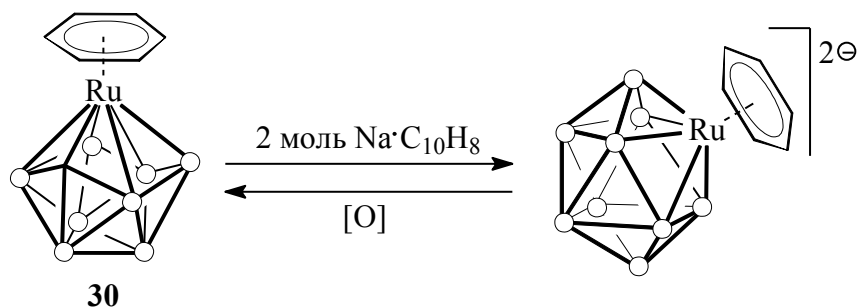
3. 10-ВЕРШИННЫЕ КЛАСТЕРЫ

Среди 10-вершинных металлаборанов, не удовлетворяющих правилу Уэйда, бóльшую часть составляют кластеры с симметрией каркаса C_{3v} (1:3:3:3) (структура **VI**). Эти комплексы имеют 20 СЭ, т.е. на 2 меньше, чем предсказывает правило Уэйда. Формально перевести полиэдр такой симметрии в классический 10-вершинник (структура **VII**), имеющий структуру двухшапочной тетрагональной антипризмы, можно с помощью одного dsd-преобразования через стадию образования полиэдра с открытой четырехчленной гранью (*изонидо*-тип **VIII**).

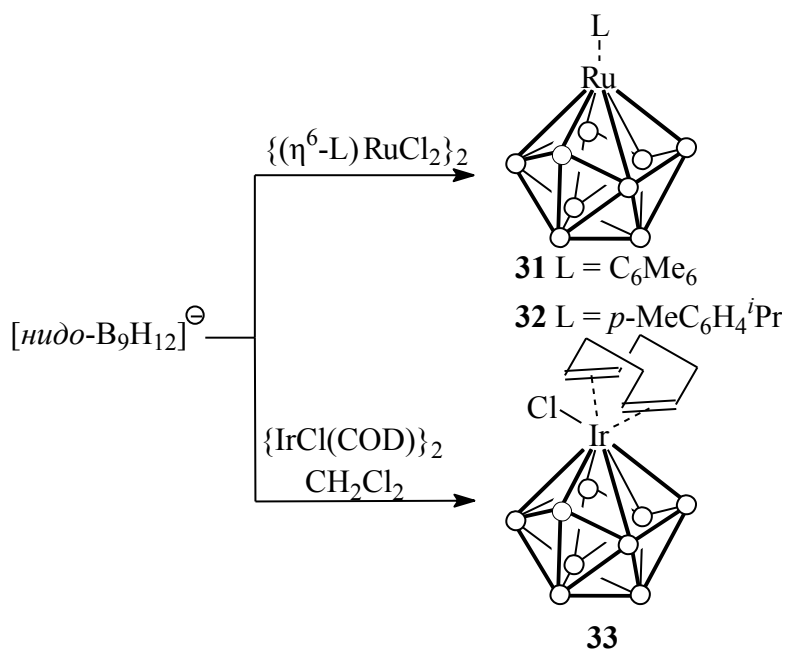


Интересно, что впервые такой переход осуществлен на практике лишь недавно на примере комплекса 1-(η^6 -C₆H₆)-*изоклозо*-1-RuB₉H₉ (**30**) (структура **VI**) [39]. В работе [40] показано, что в результате двухэлектронного восстановления комплекс **30** превращается в классический 10-вершинник [2-(η^6 -C₆H₆)-*клозо*-2-RuB₉H₉]²⁻ (структура **VII**), а при окислении последнего кислородом воздуха

выделяют исходный рутенаборан **30**.

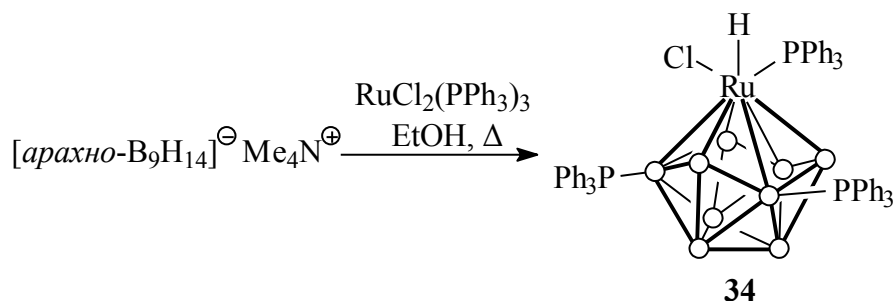


В реакции нонаборат-аниона $[\text{нидо-В}_9\text{H}_{12}]^-[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ с комплексом $\{(\eta^6\text{-L})\text{RuCl}_2\}_2$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{Me}_6$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr}$) в мягких условиях с выходом $\sim 1\%$ образуется 1-($\eta^6\text{-L}$)-изоклозо-1- RuB_9H_9 ($\text{L} = \text{C}_6\text{Me}_6$ (**31**), $p\text{-MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr}$ (**32**)) [41-43]. Взаимодействие *нидо*-нонаборат-аниона с комплексом $\{\text{IrCl}(\text{COD})\}_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-циклооктадиен}$) в тех же условиях приводит к 1-Cl-1,1-($\eta^2:\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}$)-изоклозо-1- IrB_9H_9 (**33**) [42].

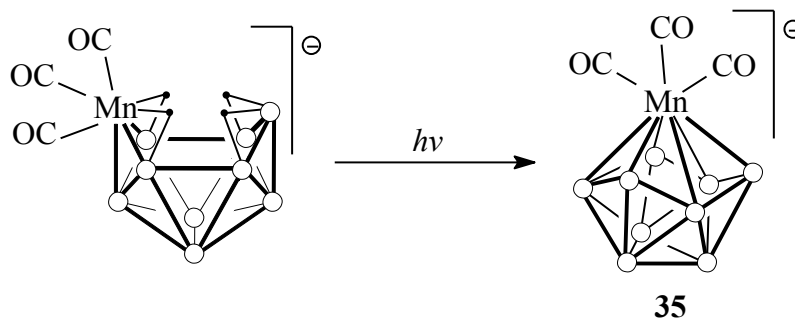


Еще один неклассический рутенаборан *изоклозо* строения 1,3,5-(PPh_3)₃-1-Н-

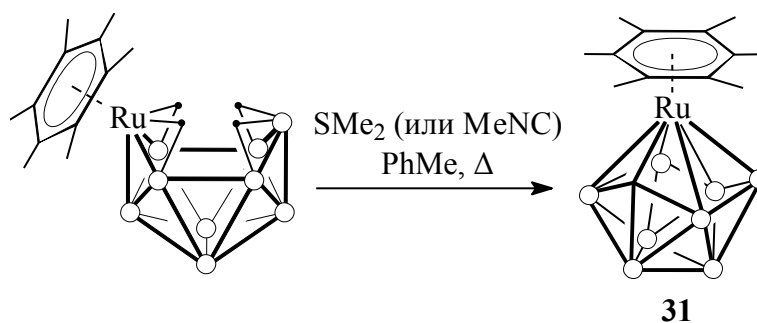
1-Cl-изоклозо-1-RuB₉H₇ (**34**), имеющий в ядре два зарядкомпенсирующих лиганда получен при взаимодействии [аракно-B₉H₁₄][⊖][Me₄N][⊕] с RuCl₂(PPh₃)₃ в этаноле [44].



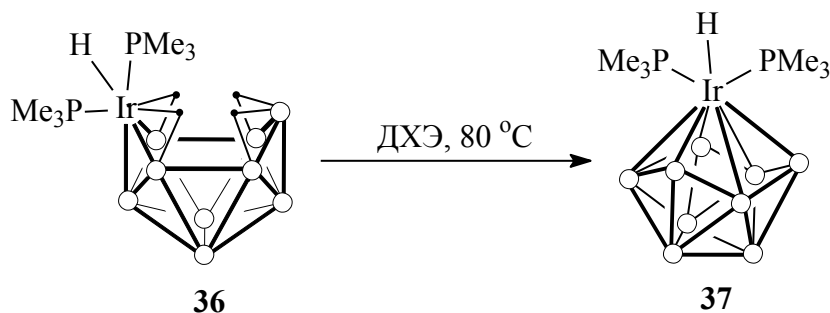
В ряде работ изоклозо-кластеры были получены из нидо-металлаборанов. Так, при облучении комплекса [6,6,6-(CO)₃-нидо-MnB₉H₁₃][⊖] происходит образование кластера [1,1,1-(CO)₃-изоклозо-1-MnB₉H₉][⊖] (**35**) [40].



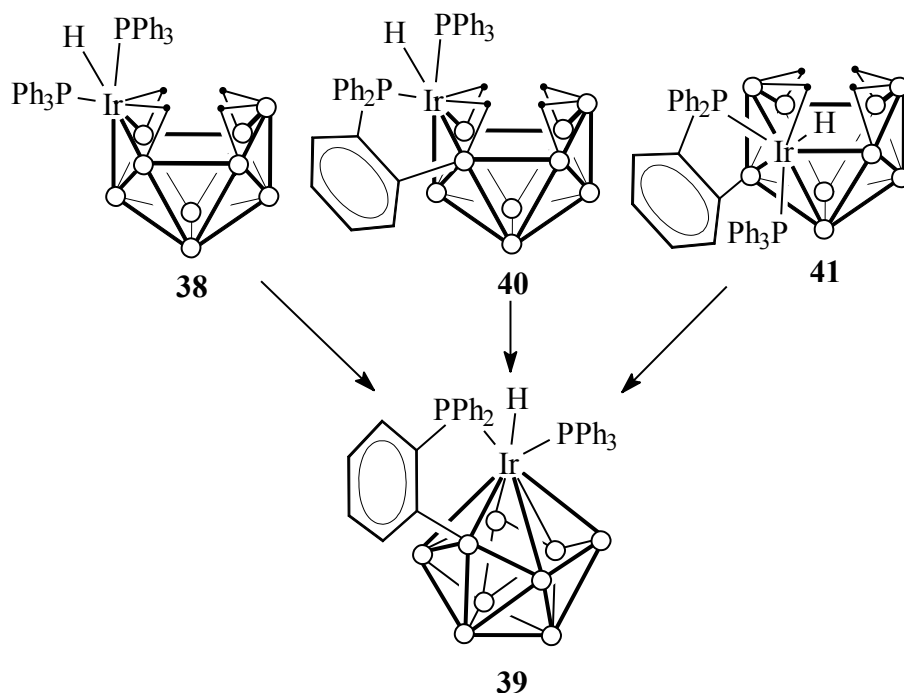
Взаимодействие 6-(η⁶-C₆Me₆)-нидо-6-RuB₉H₁₃ с SMe₂ [45] или MeNC [42,43] в толуоле приводит к уже описанному выше рутенаборану **31** со значительно большим выходом (80%), чем это наблюдалось в работе [41].



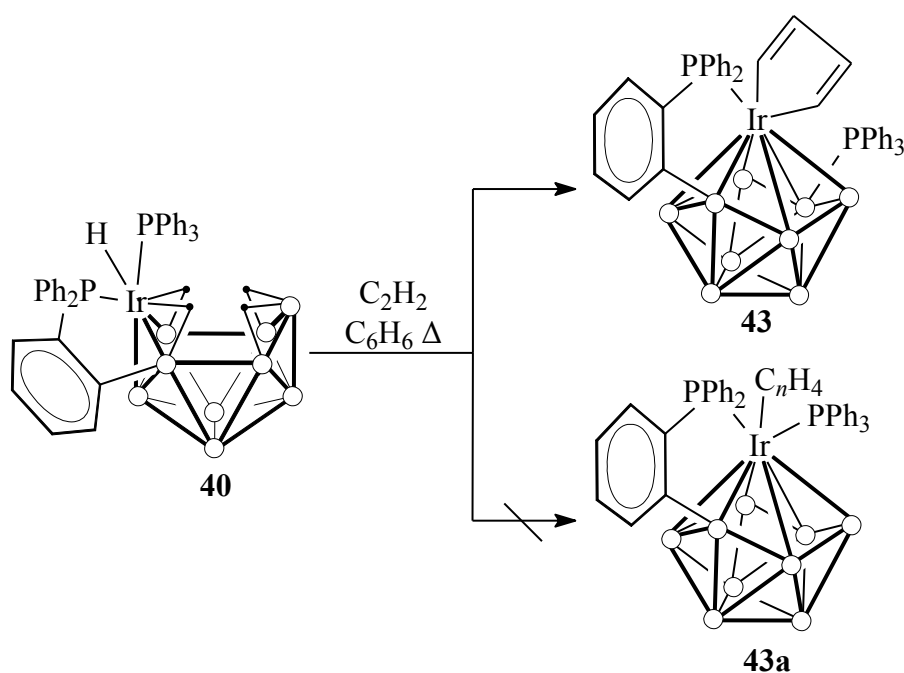
Мягкий термолиз *нидо*-иридаборанового комплекса 6-Н-6,6-(PMe₃)₂-*нидо*-6-IrB₉H₁₃ (**36**) в дихлорэтано при 80 °С приводит к образованию кластера *изоклозо* строения 1-Н-1,1-(PMe₃)₂-*изоклозо*-1-IrB₉H₉ (**37**) [38,41].



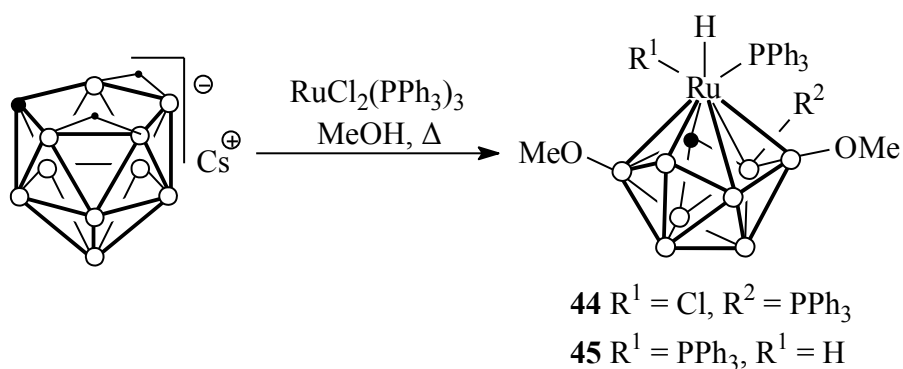
Иначе протекает термолиз другого *нидо*-иридаборана 6-Н-6,6-(PPh₃)₂-*нидо*-6-IrB₉H₁₃ (**38**), содержащего в отличии от **36** трифенилфосфиновые, а не триметилфосфиновые лиганды. Нагревание **38** в дихлорэтано при 80 °С приводит к образованию *орто*-циклоборированного комплекса 1-Н-1-PPh₃-1-(Ph₂P-*o*-C₆H₄)-*изоклозо*-1-IrB₉H₁₂-2 (**39**). Этот же комплекс **39** был получен в результате термолиза уже *орто*-циклоборированных *нидо*-кластеров 6-Н-6-PPh₃-6-(Ph₂P-*o*-C₆H₄)-*нидо*-6-IrB₉H₁₂-5 (**40**) и 5-Н-5-PPh₃-5-(Ph₂P-*o*-C₆H₄)-*нидо*-5-IrB₉H₁₂-2 (**41**) [41,46].



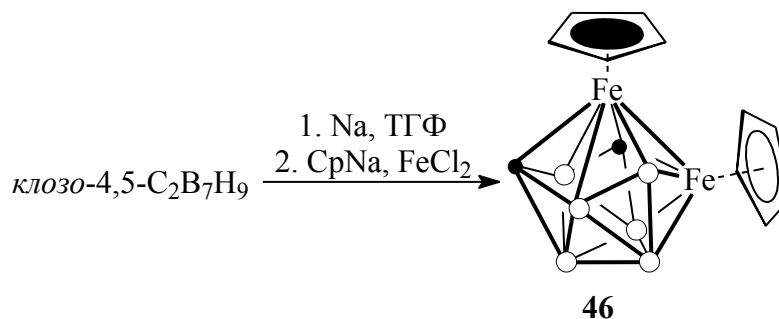
Интересно, что в результате пропускания ацетилена через кипящий раствор **40** в бензоле образуются 1,1-(CH=CH–CH=CH)-5-PPh₃-1-(Ph₂P-*o*-C₆H₄)-изоклозо-1-IrB₉H₇-2 (**43**), в состав которого входит металацикл (строение установлено методом РСА [47]) и 2,2-(PH₃)₂-2-(Ph₂P-*o*-C₆H₄)-10-PPh₃-клозо-2-IrB₉H₇-1. Ранее предполагали, что строение продукта **43** определяется как 1-(C_nH₄)-6-PPh₃-1-(Ph₂P-*o*-C₆H₄)-изоклозо-1-IrB₉H₇-2 (*n* = 4 или 6) (**43a**) [48].



Среди моноуглеродных *гипер-клозо-металлакарборанов* известны два 10-вершинных комплекса $2\text{-R}^1\text{-5-R}^2\text{-2-PPh}_3\text{-2-H-3,9-(OMe)}_2\text{-гипер-клозо-2,1-RuCB}_8\text{H}_7$ ($\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{PPh}_3$ (**44**); $\text{R}^1 = \text{PPh}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**45**)). Оба комплекса получены из анионного монокарборана $[\text{нидо-СВ}_{10}\text{H}_{13}]^-\text{Cs}^+$ и $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ наряду с комплексом **19** [35]. Эти моноуглеродные металлакарбораны также имеют $2n$ СЭ.

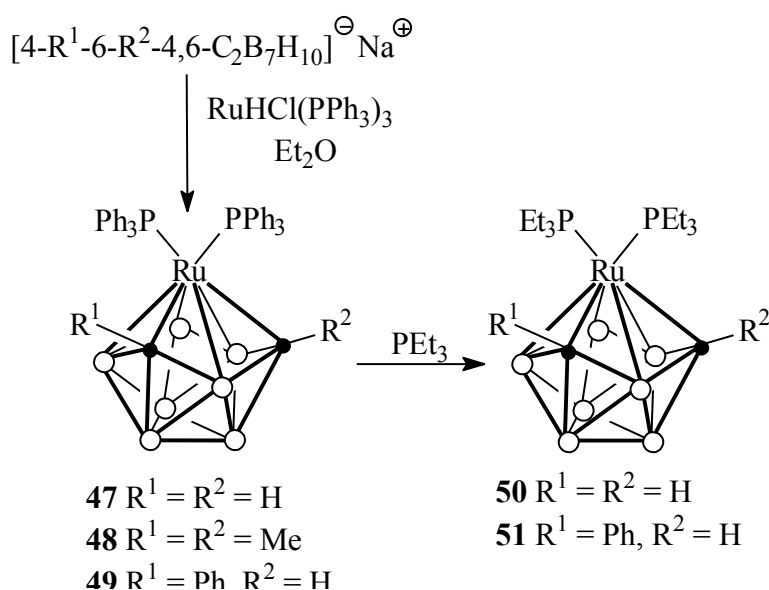


Комплекс $1,6\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{-гипер-клозо-1,6,2,3-Fe}_2\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ (**46**), полученный при взаимодействии *клозо-4,5-C*₂*B*₇*H*₉ с Na в ТГФ с последующим добавлением FeCl_2 [49] является первым примером диуглеродного металлакарборана, не удовлетворяющего правилу Уэйда. Число СЭ такое же, как и у всех 10-вершинных кластеров C_{3v} симметрии, т.е. 20.

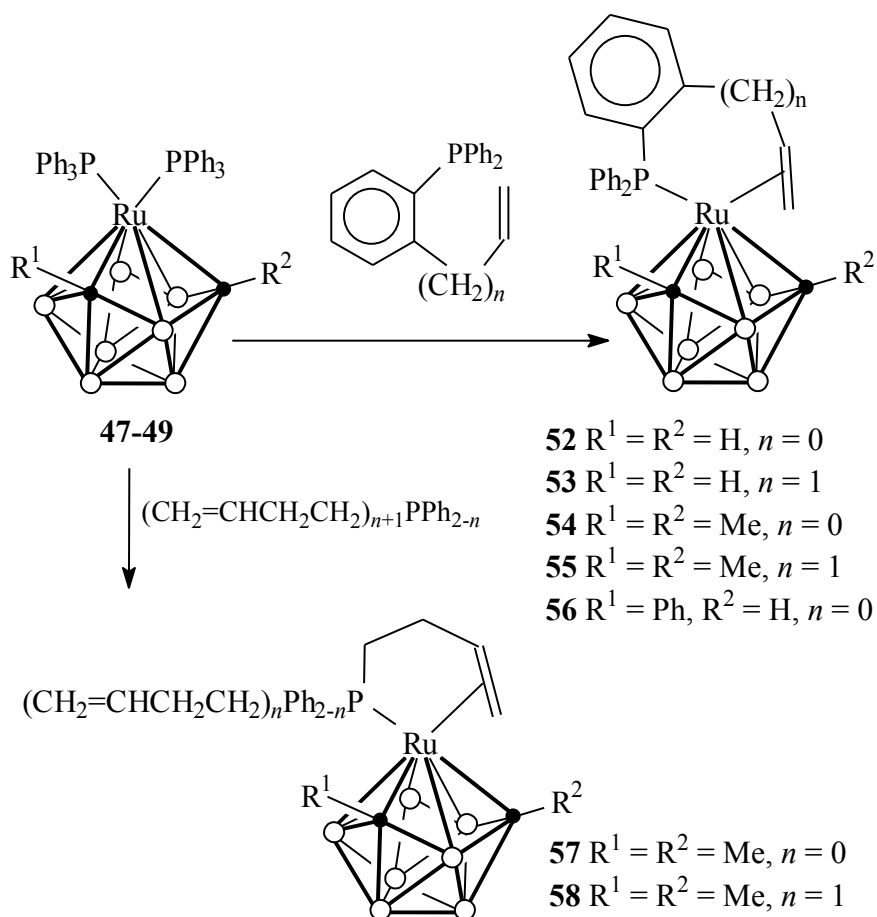


Ряд 10-вершинных *гипер-клозо-рутенакарборанов* $2\text{-R}^1\text{-3-R}^2\text{-6,6-(PPh}_3\text{)}_2\text{-}$

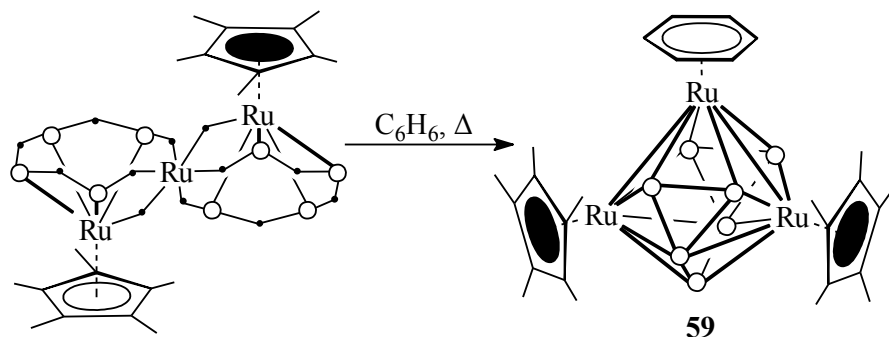
гипер-клозо-6,2,3-RuC₂B₇H₇ ($R^1 = R^2 = H$ (**47**); $R^1 = R^2 = Me$ (**48**); $R^1 = Ph$, $R^2 = H$ (**49**)) был получен из диуглеродных карборанов *арахно* строения $[4-R^1-6-R^2-арахно-4,6-C_2B_7H_{10}]^- Na^+$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = R^2 = Me$; $R^1 = Ph$, $R^2 = H$) и $RuHCl(PPh_3)_3$. При обработке комплексов **47** и **49** триэтилфосфином происходит обмен фосфиновых лигандов, приводящий к образованию металакарборанов $2-R^1-3-R^2-6,6-(PEt_3)_2-гипер-клозо-6,2,3-RuC_2B_7H_7$ ($(R^1 = R^2 = H$ (**50**); $R^1 = Ph$, $R^2 = H$ (**51**)) [50,51].



Комплексы **47-49** легко замещают PPh_3 лиганды на хелатные фосфинолефиновые без изменения кластерной геометрии. При действии $(CH_2=CHCH_2CH_2)_{n+1}PPh_{2-n}$ ($n = 0, 1$) на **47-49** образуются $2-R^1-3-R^2-6-(CH_2=CH(CH_2)_n-o-C_6H_4-PPh_2)_2-гипер-клозо-6,2,3-RuC_2B_7H_7$ ($R^1 = R^2 = H$, $n = 0$ (**52**), $n = 1$ (**53**); $R^1 = R^2 = Me$, $n = 0$ (**54**), $n = 1$ (**55**); $R^1 = Ph$, $R^2 = H$, $n = 0$ (**56**)), замена лиганда в **48** на $(CH_2=CHCH_2CH_2)_{n+1}PPh_{2-n}$ ($n = 0, 1$) приводит к $2-R^1-3-R^2-6-(CH_2=CHCH_2CH_2-PPh_2)_2-(CH_2CH_2CH=CH_2)_n-гипер-клозо-6,2,3-RuC_2B_7H_7$ ($R^1 = R^2 = Me$, $n = 0$ (**57**), $n = 1$ (**58**)) [52].

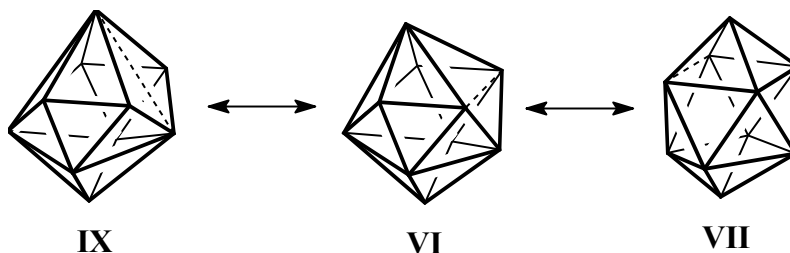


При нагревании *коммо*-комплекса $1,1'-(\eta^5-C_5Me_5)_2-1,2-Ru_2B_4H_{10}-(2:2')-1',2'-Ru_2B_4H_{10}$ в бензоле был получен 10-вершинный кластер $1-(\eta^6-C_6H_6)-6,7-(\eta^5-C_5Me_5)_2-1,6,7-Ru_3B_7H_7$ (**59**) (структура каркаса **IX**), отличающийся по строению от ранее рассмотренных *изоклозо*-кластеров и имеющий $2n-2$ СЭ [53].



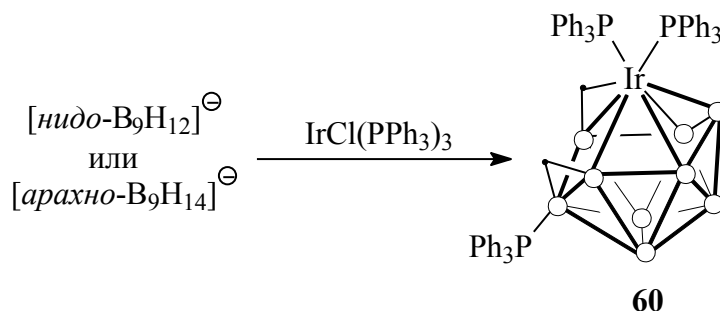
Геометрию металакарборана **IX** можно изменить до классической **VII** в ре-

зультате двух dsd-преобразований.

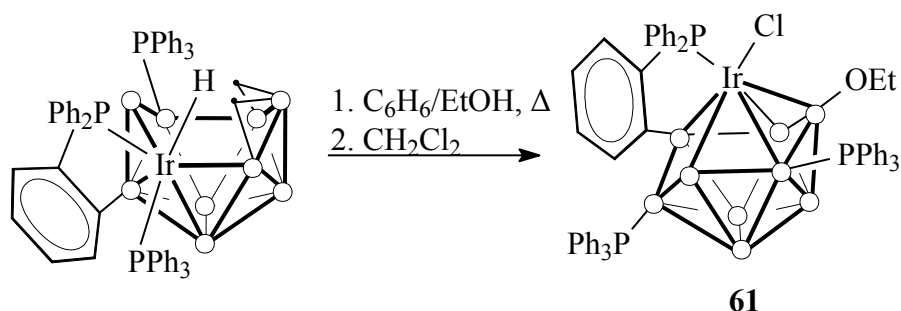


Еще один тип “антиуэйдовских” каркасных соединений составляют *изонидо*-кластеры. Термин “*изонидо*” был введен Гринвудом и Кеннеди для полиэдрических комплексов, имеющих открытую четырехчленную грань. У таких кластеров структуру можно считать переходной от *клозо* к *изоклозо*.

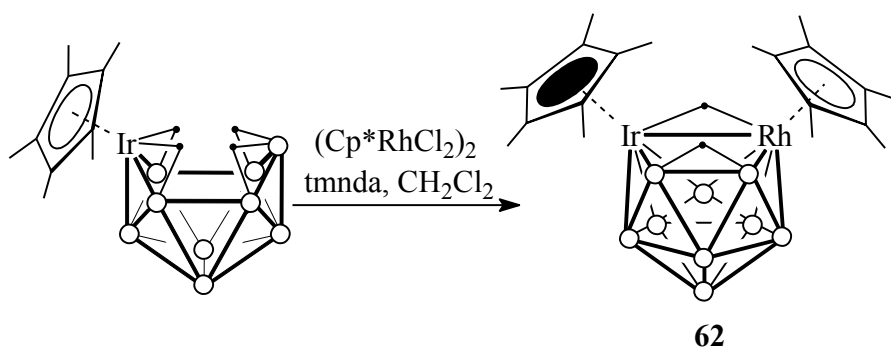
Взаимодействие $[\text{нидо-В}_9\text{H}_{12}]^-$ или $[\text{арахно-В}_9\text{H}_{14}]^-$ с $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ приводит к следовым количествам 7,7,9-(PPh_3)₃-*изонидо*-7- $\text{IrВ}_9\text{H}_{10}$ (**60**), имеющего открытую четырехчленную грань [54].



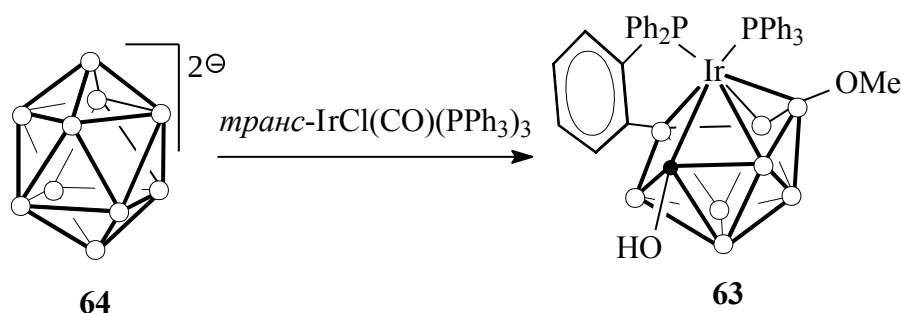
Также открытая четырехчленная грань Ir-B-B-B наблюдается в иридаборане 3-OEt-4,9-(PPh_3)₂-7-Cl-7-($\text{Ph}_2\text{P-o-C}_6\text{H}_4$)-*изонидо*-7- $\text{IrВ}_9\text{H}_5$ -10 (**61**), полученном с выходом ~0.1% при нагревании 5-Н-7,5-(PPh_3)₂-5-($\text{Ph}_2\text{P-o-C}_6\text{H}_4$)-*нидо*-5- $\text{IrВ}_9\text{H}_{10}$ -2 [55].



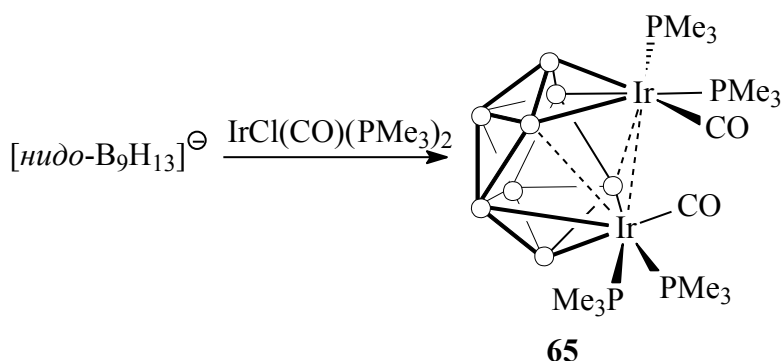
Реакция между $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2\}_2$ и 6-($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-*нидо*-6-IrB₉H₁₃ в присутствии *N,N,N',N'*-тетраметилнафталин-1,8-диамина (tmnda) приводит к комплексу 1,4-($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂-1,4- μ -H-*изонидо*-1,4-RhIrB₉H₁₀ (**62**), имеющему открытую четырехчленную грань [56]. Электронное же строение соответствует *клозо*-полиэдру ($2n+2$ СЭ).



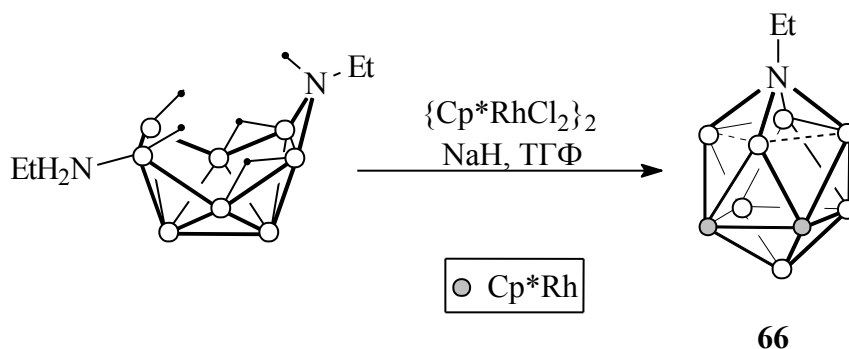
Еще одним примером *изонидо*-кластера является моноуглеродный иридакарборан 3-ОН-7-PPh₃-7-(Ph₂P-*o*-C₆H₄)-*изонидо*-7,8-IrCB₈H₆-10 (**63**), полученный в результате полиэдрического сжатия **64** под действием комплекса *транс*-IrCl(CO)(PPh₃)₃ [57].



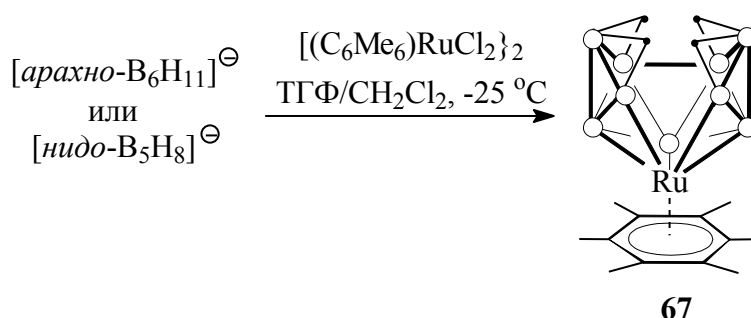
Необычный диридаборан 2,2,6,6-(PMe₃)₄-2,6-(CO)₂-клозо-2,6-Ir₂B₈H₈ (**65**) (2n+2 СЭ) был получен в качестве побочного продукта с очень низким выходом (0.4%) при взаимодействии [нидо-B₉H₁₂]⁻[Et₄N]⁺ с IrCl(CO)(PMe₃)₂ [58]. Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что молекула имеет геометрию искаженной двухшапочной тетрагональной антипризмы. Расстояния между каждым атомом Ir и одним из атомов В составляет ~2.6 Å, а между атомами Ir – ~3.0 Å, что позволяет говорить авторам о структуре переходной от клозо к нидо.



Взаимодействие *gyno*-EtH₂NB₈H₁₁NHEt с {(η⁵-C₅Me₅)RhCl₂}₂ и NaN в ТГФ приводит к образованию 1-Et-6,7-(η⁵-C₅Me₅)₂-клозо-1,6,7-NRh₂B₇H₇ (**66**) (2n+2 СЭ) [59]. Авторы полагают, что поскольку данный комплекс имеет структуру искаженной двухшапочной тетрагональной антипризмы, в которой две связи В-В сильно увеличены и составляют ~2.05 Å (среднее расстояние между атомами бора в борановых кластерах ~1.77 Å), его можно также отнести к полиэдрическим соединениям, имеющим структуру переходную от клозо к нидо.



При взаимодействии $[\text{арахно-В}_6\text{H}_{11}]^+\text{K}^+$ или $[\text{нидо-В}_5\text{H}_8]^+\text{K}^+$ с $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2\}_2$ образуются 1-($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)-1- $\text{RuB}_9\text{H}_{13}$ (**67**), имеющий $2n+4$ СЭ [60], и изомерный ему 2-($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)-нидо-1- $\text{RuB}_9\text{H}_{13}$. В кластере **67** одно из расстояний $\text{В}\cdots\text{В}$ достаточно велико (~ 2.5 Å), следовательно, более вероятно, что комплексу **67** соответствует *арахно*-структура.

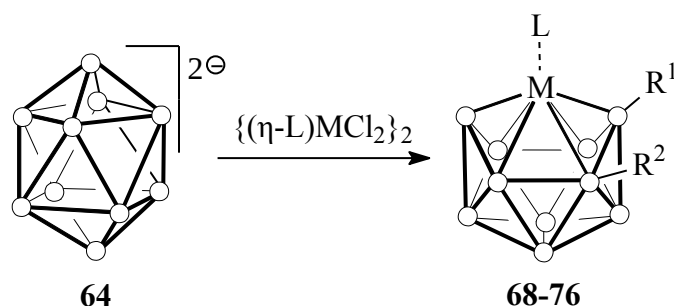


Некоторые 10-вершинные *изоклозо*-кластеры (с $2n$ СЭ) C_{3v} симметрии образуются в реакциях в смеси с 11-вершинными комплексами, поэтому будут рассмотрены в следующей главе.

4. 11-ВЕРШИННЫЕ КЛАСТЕРЫ

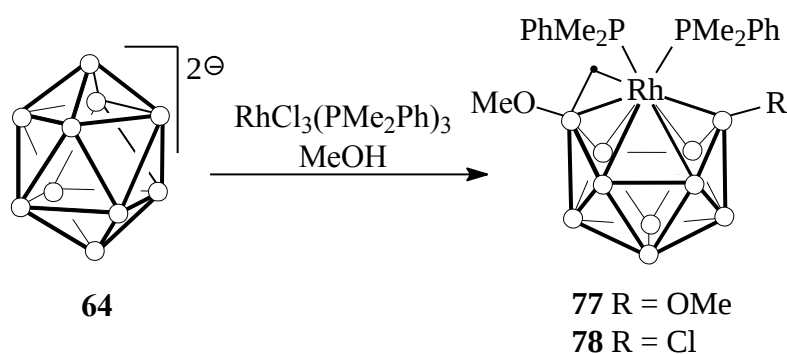
Среди 11-вершинных “антиуэйдовских” металлоборанов наиболее распространены кластеры *изоклозо* строения с геометрией октаэдра (симметрия

C_{2v}). Гринвуд и Кеннеди с соавторами показали, что некоторые такие кластеры могут быть получены в результате внедрения атома металла в каркас *κ*-декаборат-аниона (**64**) при действии на него комплексов Ru, Os и Rh. Так, в результате взаимодействия $\{(\eta^6-C_6Me_6)RuCl_2\}_2$ с **64** в хлористом метиле получены комплексы 1-($\eta^6-C_6Me_6$)-*изоклозо*-1- $RuB_{10}H_{10}$ (**68**) и 1-($\eta^6-C_6Me_6$)-2-Cl-*изоклозо*-1- $RuB_{10}H_9$ (**69**), а при кипячении исходных реагентов в метаноле образуются 1-($\eta^6-C_6Me_6$)-2-OMe-*изоклозо*-1- $RuB_{10}H_9$ (**70**) и 1-($\eta^6-C_6Me_6$)-4-OMe-*изоклозо*-1- $RuB_{10}H_9$ (**71**) [61]. Используя в качестве исходного комплекса $\{(\eta^6-p-MeC_6H_4^iPr)RuCl_2\}_2$, в работе [62] был получен рутенаборан 1-($\eta^6-p-MeC_6H_4^iPr$)-*изоклозо*-1- $RuB_{10}H_{10}$ (**72**). Дианионный боран **64** реагирует также с ареновым комплексом $\{(\eta^6-C_6Me_6)OsCl_2\}_2$ с образованием осмаборана 1-($\eta^6-C_6Me_6$)-*изоклозо*-1- $OsB_{10}H_{10}$ (**73**) [43]. В работе [63] проведена реакция **64** с $\{(\eta^5-C_5Me_5)RhCl_2\}_2$ в хлористом метиле, в результате которой образуется комплекс 1-($\eta^5-C_5Me_5$)-*изоклозо*- $RhB_{10}H_{10}$ (**74**), тогда как в системе растворителей метанол/хлороформ – родаборан 1-($\eta^5-C_5Me_5$)-2-OMe-*изоклозо*- $RhB_{10}H_9$ (**75**). Обработка комплекса **74** диэтиламино в растворе хлористого метилена приводит к замещению одного из водородных атомов на азотсодержащую группу и образованию 1-($\eta^5-C_5Me_5$)-4-NEt₂-*изоклозо*- $RhB_{10}H_9$ (**76**) [64].



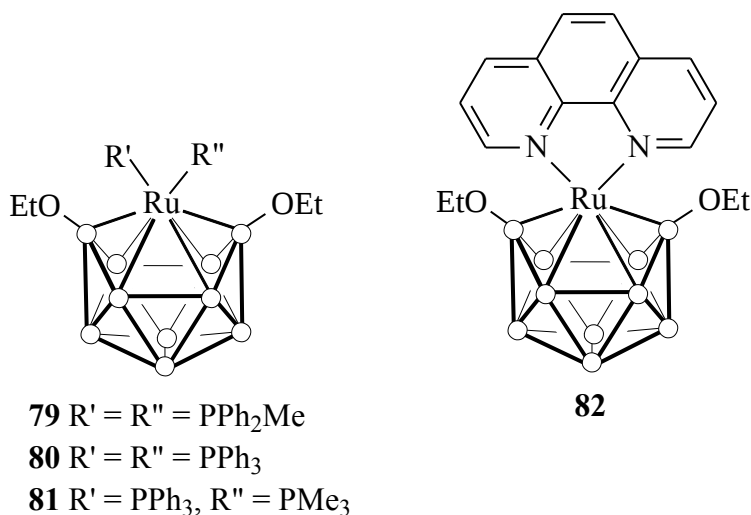
Условия реакции	M	L	R ¹	R ²	Продукт
CH ₂ Cl ₂	Ru	C ₆ Me ₆	H	H	68
			Cl	H	69
MeOH	Ru	C ₆ Me ₆	OMe	H	70
			H	OMe	71
CH ₂ Cl ₂	Ru	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ ^{<i>i</i>} Pr	H	H	72
CH ₂ Cl ₂	Os	C ₆ Me ₆	H	H	73
CH ₂ Cl ₂	Rh	Cp*	H	H	74
MeOH/CHCl ₃	Rh	Cp*	OMe	H	75
CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ NH	Rh	Cp*	H	NEt ₂	76

При взаимодействии комплекса RhCl₃(PMe₂Ph)₃ с **64** в кипящем метаноле выделены родабораны, имеющие гидридный мостик между атомом родия и одним координационно-ненасыщенным атомом бора, 1,1-(PMe₂Ph)₂-μ-1,2-H-2,3-(OMe)₂-изоклозо-1-RhB₁₀H₈ (**77**) и 1,1-(PMe₂Ph)₂-μ-1,2-H-2-Cl-5-OMe-изоклозо-1-RhB₁₀H₈ (**78**) [65].

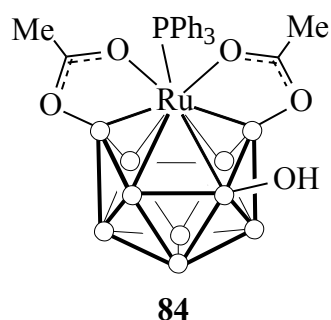
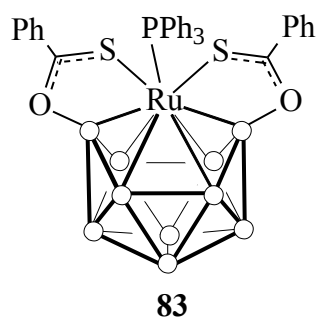


Реакцией **64** с RuCl₃(PMe₂Ph)₃ или RuCl₂(PPh₃)₃ в кипящем этаноле получены соответственно комплексы 1,1-(PMe₂Ph)₂-2,3-(OEt)₂-изоклозо-RuB₁₀H₈ (**79**) [66] и 1,1-(PPh₃)₂-2,3-(OEt)₂-изоклозо-RuB₁₀H₈ (**80**) [44,67]. Последний из них в при-

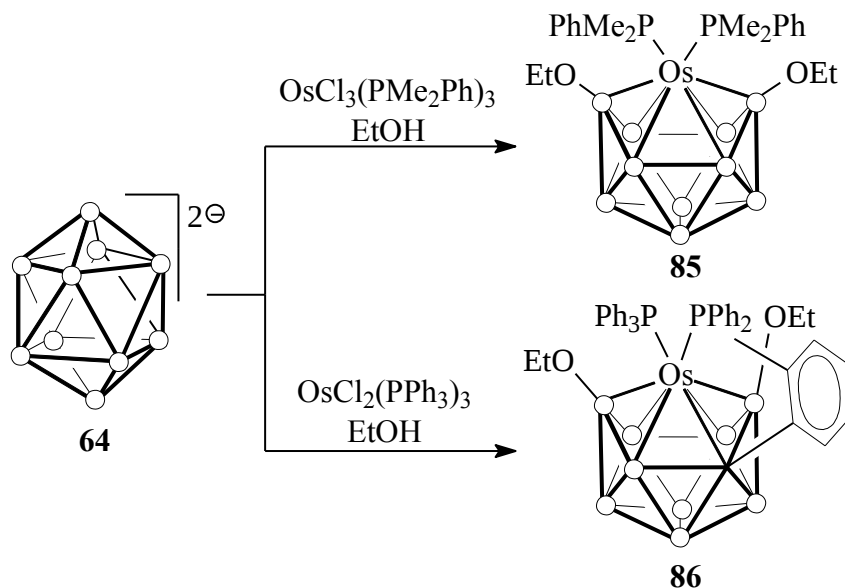
сутствии PMe_3 может переходить в рутенаборан 1- PMe_3 -1- PPh_3 -2,3-(OEt)₂-*изоклозо*- $\text{RuB}_{10}\text{H}_8$ (**81**) в результате замены одной трифенилфосфиновой группы на триметилфосфиновую [44,68], а при действии избытка фенантролина на **80** заменяются оба фосфиновых лиганда, приводя к 1-(1,10- $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)-2,3-(OEt)₂-*изоклозо*- $\text{RuB}_{10}\text{H}_8$ (**82**) [69].



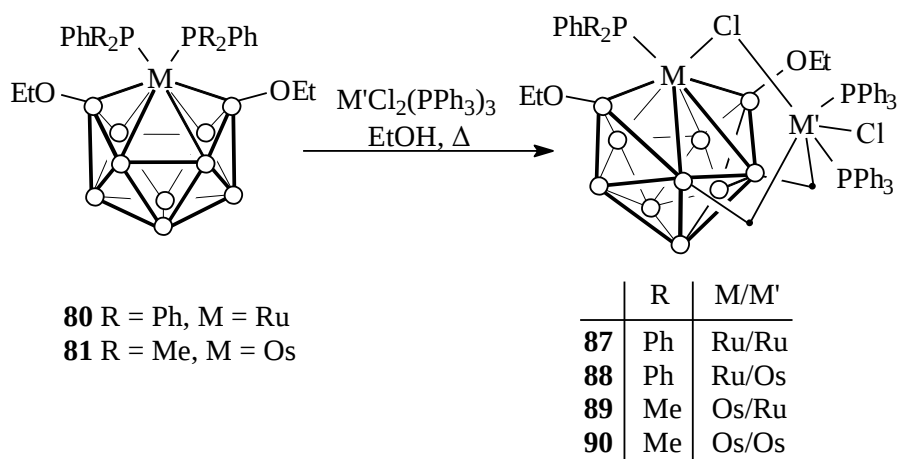
Интересно, что при проведении реакции **64** с $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в присутствии PhCOSH образуются комплекс 1- PPh_3 -1,2;1,3-(μ - PhCOS-S,O)₂-*изоклозо*-1- $\text{RuB}_{10}\text{H}_8$ (**83**), в котором атом Ru связан с атомами серы, а координационно-ненасыщенные атомы бора с атомами кислорода двух тиобензоатных лигандов [70]. Если же реакцию проводить в системе растворителей MeCOOH /ТГФ, то образуются монометаллический комплекс 1- PPh_3 -3-ОН-1,2;1,3-(μ - MeCOO-O,O')₂-*изоклозо*-1- $\text{RuB}_{10}\text{H}_7$ (**84**) и биметаллический кластер $\{(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}\}$ -(μ - MeCOO-O,O')₃-(μ -H)₂-*клозо*-1- $\text{RuB}_{10}\text{H}_6$ [71].



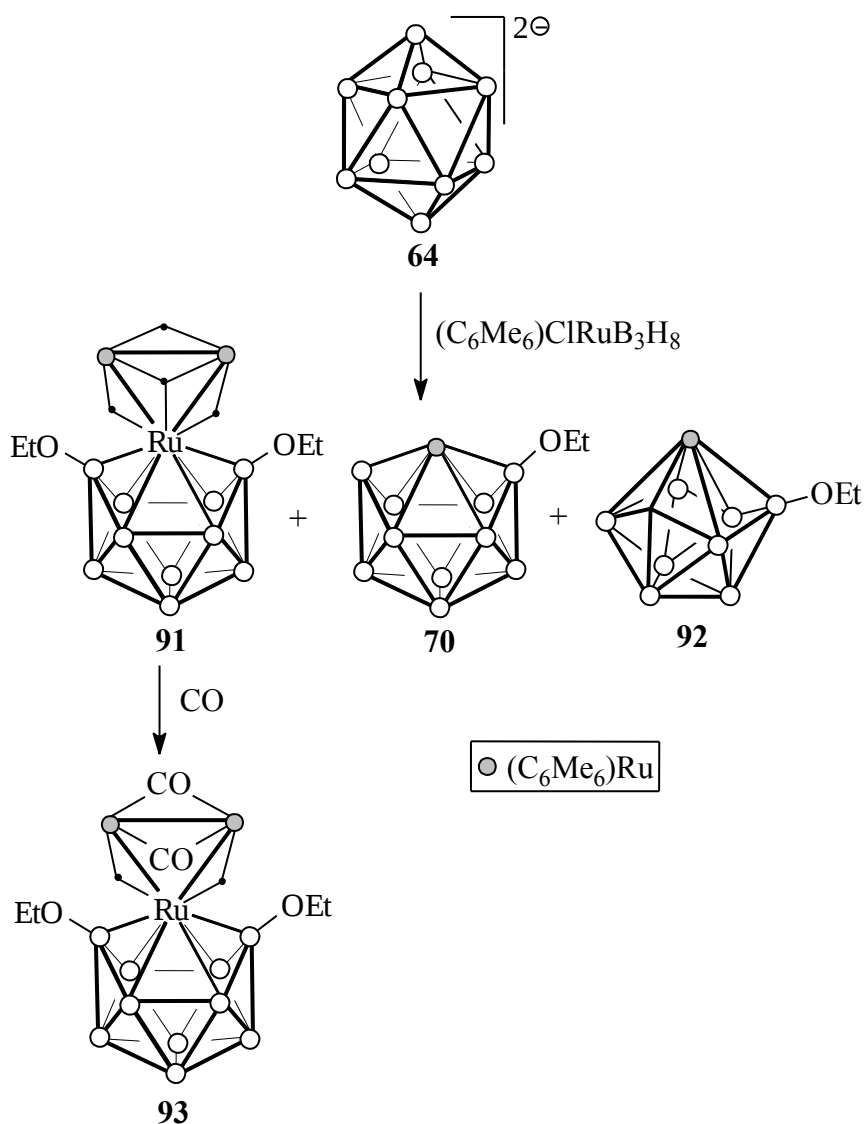
В работе [66] было показано, что **64** реагирует с $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ или $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ при нагревании в метаноле. В первом случае образуется комплекс 1,1-(PMe_2Ph)₂-2,3-(OEt)₂-изоклозо- $\text{OsB}_{10}\text{H}_8$ (**85**), аналогичный рутенаборану **79**. Во втором случае, в отличие от реакции с $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, основным продуктом является *орто*-циклоборированный осмаборан 1- PPh_3 -1-($\text{Ph}_2\text{P-o-C}_6\text{H}_4$)-2,3-(OEt)₂-изоклозо-1- $\text{OsB}_{10}\text{H}_7$ -4 (**86**).



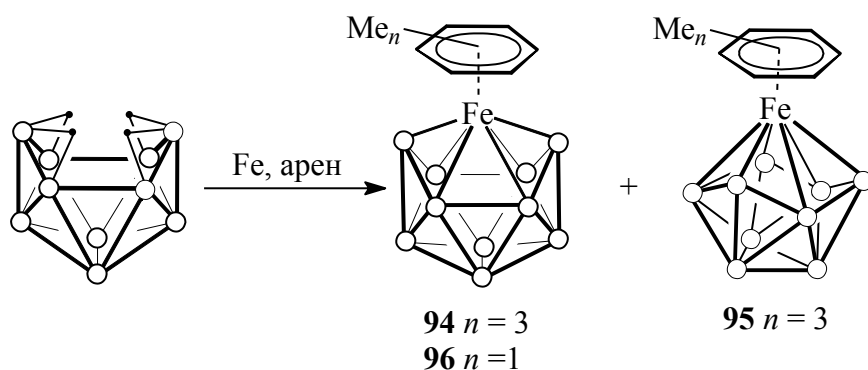
При взаимодействии металлаборана **80** или **85** и комплекса $\text{M}'\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M}' = \text{Ru}, \text{Os}$) образуются биядерные *экзо-клозо*-металлабораны $(\text{PPh}_3)_2\text{ClM}'\text{ClM}(\text{PR}_2\text{Ph})\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OEt})_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{R} = \text{Ph}, \text{M}' = \text{Ru}$ (**87**), Os (**88**); $\text{M} = \text{Os}, \text{R} = \text{Me}, \text{M}' = \text{Ru}$ (**89**), Os (**90**)) [72].



Необычная реакция **64** с комплексом 2-(η^6 -C₆Me₆)-2-Cl-*арахно*-2-RuB₃H₈ в этаноле описана в работах [73,74]. В качестве основного продукта здесь был выделен кластер 1- $\{(\eta^6$ -C₆Me₆)₂Ru₂H₄\}-2,3-(OEt)₂-*изоклозо*-1-RuB₁₀H₈ (**91**), который можно рассматривать как два субкластера {Ru₃} и {RuB₁₀}, имеющих одну общую вершину из атома Ru. С небольшими выходами также были получены 11-вершинный рутенаборан **70** и 10-вершинный рутенаборан 1-(η^6 -C₆Me₆)-2-OEt-*изоклозо*-1-RuB₉H₈ (**92**), имеющий на одну борную вершину меньше по сравнению с исходным декаборат-дианионом **64**. Показано, что при взаимодействии **91** с CO в CH₂Cl₂ образуется 1- $\{(\eta^6$ -C₆Me₆)₂Ru₂H₂(CO)₂\}-2,3-(OEt)₂-*изоклозо*-1-RuB₁₀H₈ (**93**) [75].

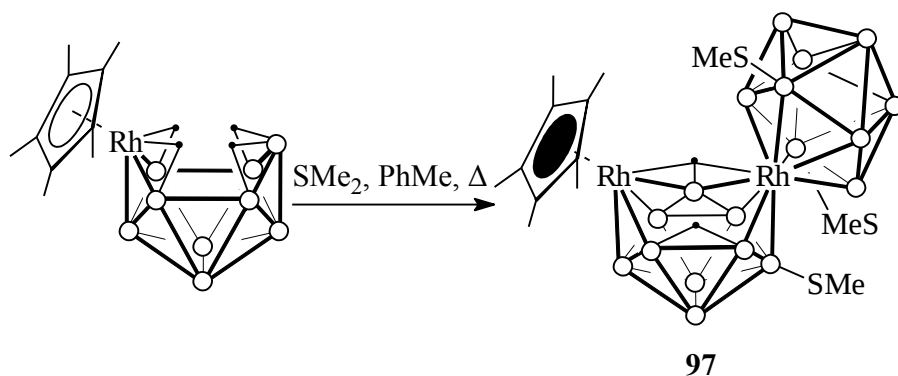


При взаимодействии *нидо*- $B_{10}H_{14}$ в мезитиле с Fe , генерированном в результате конденсации газообразного железа, были получены 10- и 11-вершинные феррабораны 1-(η^6 -1,3,5- $Me_3C_6H_3$)-*изоклозо*-1- FeB_9H_9 (**94**), 1-(η^6 -1,3,5- $Me_3C_6H_3$)-*изоклозо*-1- $FeB_{10}H_{10}$ (**95**), 5-(η^6 -1,3,5- $Me_3C_6H_3$)-*нидо*-5- FeB_9H_{13} и 2-(η^6 -1,3,5- $Me_3C_6H_3$)-*нидо*-2,6- $FeOB_8H_{10}$. При проведении реакции в толуоле образуется 5-(η^6 -1,3,5- $Me_3C_6H_3$)-*нидо*-5- FeB_9H_{13} , а также в незначительном количестве 1-(η^6 - MeC_6H_5)-*изоклозо*-1- $FeB_{10}H_{10}$ (**96**) [76].



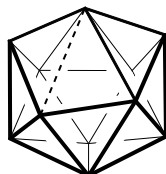
Рассмотренные выше 11-вершинные *изоклозо*-металлабораны имеют $2n$ СЭ. Для фосфинорутена- и фосфиноосмаборанов **79-82,85-90** учитывалось то, что атомы Ru и Os в этих комплексах находятся в плоскоквадратном окружении.

Нагревание комплекса 6-($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-*нидо*-6- $\text{RhB}_9\text{H}_{13}$ с SMe_2 приводит к получению нового *коммо*-комплекса 9'-($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-2',3,9-(SMe_2)₃-*изонидо*-7',9'- $\text{Rh}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ -(7':2)-*клозо*-2- RhB_9H_7 (**97**) наряду с двумя родаборанами, имеющих строение каркасов *клозо*-{2- RhB_9 } и { Rh_2B_{18} }. Таким образом, не происходит образования *изоклозо*-кластера, как в случае с аналогичным комплексом Ru [95]. Структура **97** состоит из одного 11-вершинного субкластера *изонидо*-типа и 10-вершинного *клозо*-субкластера, объединенных общим атомом Rh [45].



Значительную часть “антиуэйдовских” кластеров составляют 11-вершинные *изонидо*-комплексы на основе карборана *нидо*-4,5- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ (**98**) и его производ-

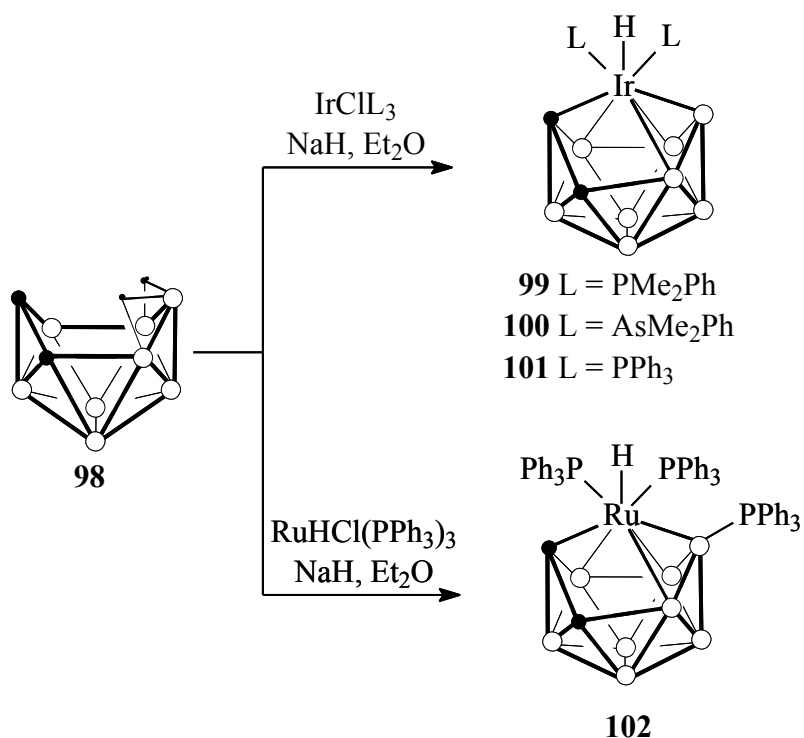
ных. В основном такие металлокарбораны имеют геометрию искаженного октадекаэдра **X** с открытой четырехчленной гранью и электронным строением, соответствующим *клозо* типу ($2n+2$ СЭ).



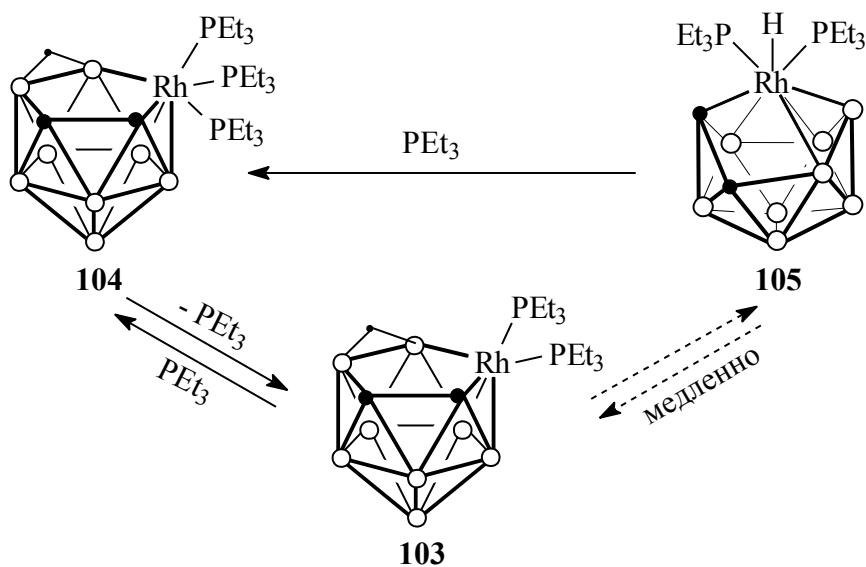
X

Основным способом получения *изонидо*-кластеров является обработка соответствующего производного карборана **98** основанием с последующим добавлением комплекса металла.

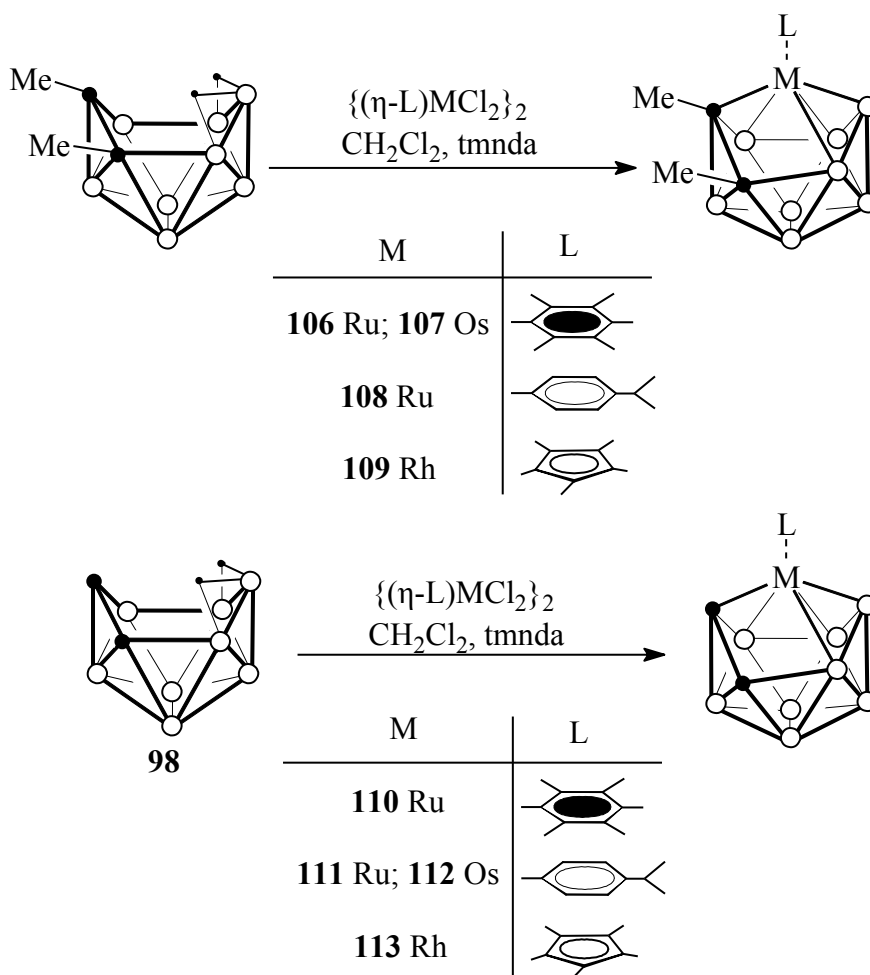
Так, например, моноанионная соль $[\text{нидо-4,5-C}_2\text{B}_8\text{H}_{11}]^-\text{Na}^+$, образующаяся на первой стадии взаимодействия **98** с NaNH_2 , вступает в реакцию с комплексом IrClL_3 ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$, AsMe_2Ph , PPh_3), приводя к иридакарборану 1,1- L_2 -1-Н-*изонидо*-1,2,4- $\text{IrC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ (**99**) [51,77], AsMe_2Ph (**100**), $\text{L} = \text{PPh}_3$ (**101**) [78]), а с комплексом $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2$ – к рутенакарборану 1,1,3- $(\text{PPh}_3)_3$ -1-Н-*изонидо*-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**102**) [78]. Комплексы **99-102** впервые получены Хоторном, но рентгеноструктурное исследование иридакарборана **101**, позволившее отнести новый класс диуглеродных металлокарборанов к *изонидо* типу, было проведено позже в работе Гринвуда [79].



Для родакарборана 9,9-(PEt_3)₂-нидо-9,7,8- $\text{RhC}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$ (**103**), полученного по методу, описанному в [78], поведение комплекса в растворе изучено с помощью спектроскопии ЯМР [78]. Предполагается, что комплекс **103** находится в равновесии с нидо-родакарбораном 9,9,9-(PEt_3)₃-нидо-9,7,8- $\text{RhC}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$ (**104**) и с изонидо-кластером 1,1-(PEt_3)₂-1-Н-изонидо-1,2,4- $\text{RhC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ (**105**), имеющим геометрию каркаса X.

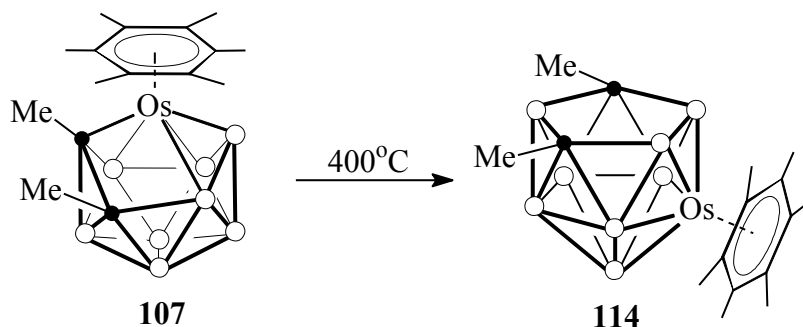


Взаимодействие 4,5- Me_2 -*нудо*-4,5- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ с комплексом $\{(\eta\text{-L})\text{MCl}_2\}_2$, ($\text{L} = \text{C}_6\text{Me}_6$, $\text{M} = \text{Ru}$, Os ; $\text{L} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr}$, $\text{M} = \text{Ru}$; $\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Rh}$) в присутствии *tmnda* приводит к образованию металлакарборанов 1-($\eta\text{-L}$)-2,4- Me_2 -*изонидо*-1,2,4- $\text{MC}_2\text{B}_8\text{H}_8$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{Me}_6$, $\text{M} = \text{Ru}$ (**106**), Os (**107**); $\text{L} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr}$, $\text{M} = \text{Ru}$ (**108**); $\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Rh}$ (**109**)) [62,79,80]. Аналогичные кластеры были получены с незамещенным карбораном **98** при действии на него *tmnda* и $\{(\eta\text{-L})\text{MCl}_2\}_2$, ($\text{L} = \text{C}_6\text{Me}_6$, $\text{M} = \text{Ru}$; $\text{L} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr}$, $\text{M} = \text{Ru}$, Os ; $\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Rh}$): 1-($\eta\text{-L}$)-*изонидо*-1,2,4- $\text{MC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{Me}_6$, $\text{M} = \text{Ru}$ (**110**); $\text{L} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr}$, $\text{M} = \text{Ru}$ (**111**), $\text{M} = \text{Os}$ (**112**); $\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Rh}$ (**113**)) [81].

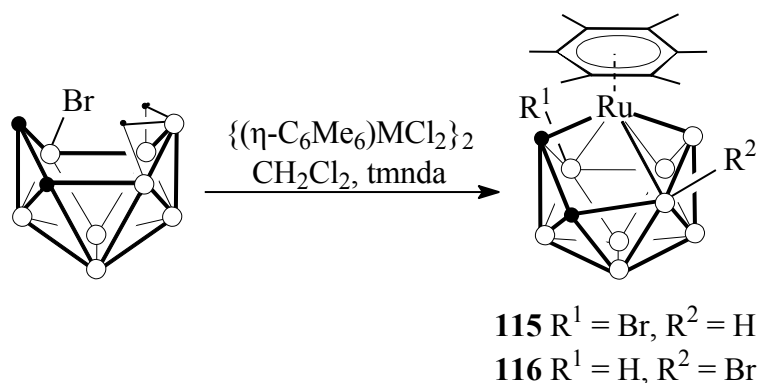


Интересная перегруппировка происходит при термолизе осмакарборана 1-($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)-2,4- Me_2 -*изонидо*-1,2,4- $\text{OsC}_2\text{B}_8\text{H}_8$ (**107**), приводящая к образованию

изомерного комплекса 2-(η^6 -C₆Me₆)-8,10-Me₂-2,8,10-OsC₂B₈H₈ (**114**), имеющего открытую пятичленную грань ВСВСВ [80]. Осмакарборан **114** также содержит $2n+2$ СЭ. При этом геометрия каркаса соответствует классическому 11-вершинному *нидо*-кластеру.

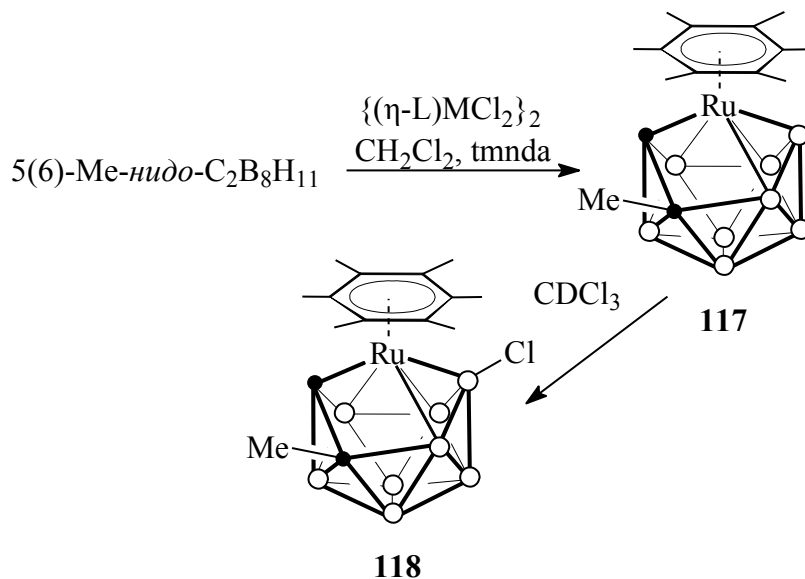


Изомерные кластеры 1-(η^6 -C₆Me₆)-5-R¹-7-R²-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₈ (R¹ = Br, R² = H (**115**); R¹ = H, R² = Br (**116**)) с геометрией искаженного октадекаэдра легко получают при взаимодействии бромзамещенного карборана 7-Br-*нидо*-4,5-C₂B₈H₁₁ с комплексом {(η^6 -C₆Me₆)RuCl₂}₂ в присутствии tmnda [81].

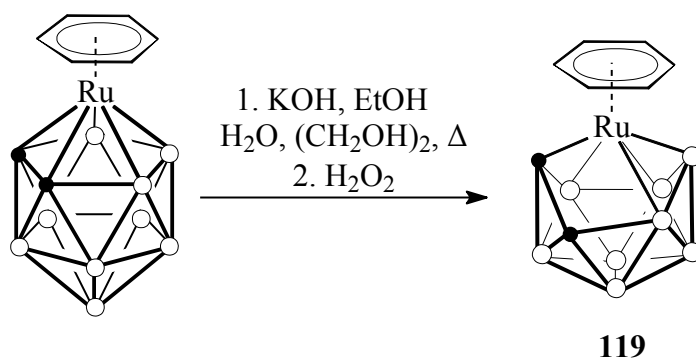


Реакция монометильного производного карборана 5(6)-Me-*нидо*-4,5-C₂B₈H₁₁ с комплексом {(η^6 -C₆Me₆)RuCl₂}₂ приводит к образованию только одного изомера 1-(η^6 -C₆Me₆)-4-Me-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₉ (**117**), при длительном стоянии которого в CDCl₃ был получен хлорированный комплекс 1-(η^6 -C₆Me₆)-3-Cl-4-

Me-изонидо-1,2,4-RuC₂B₈H₈ (**118**) [62].

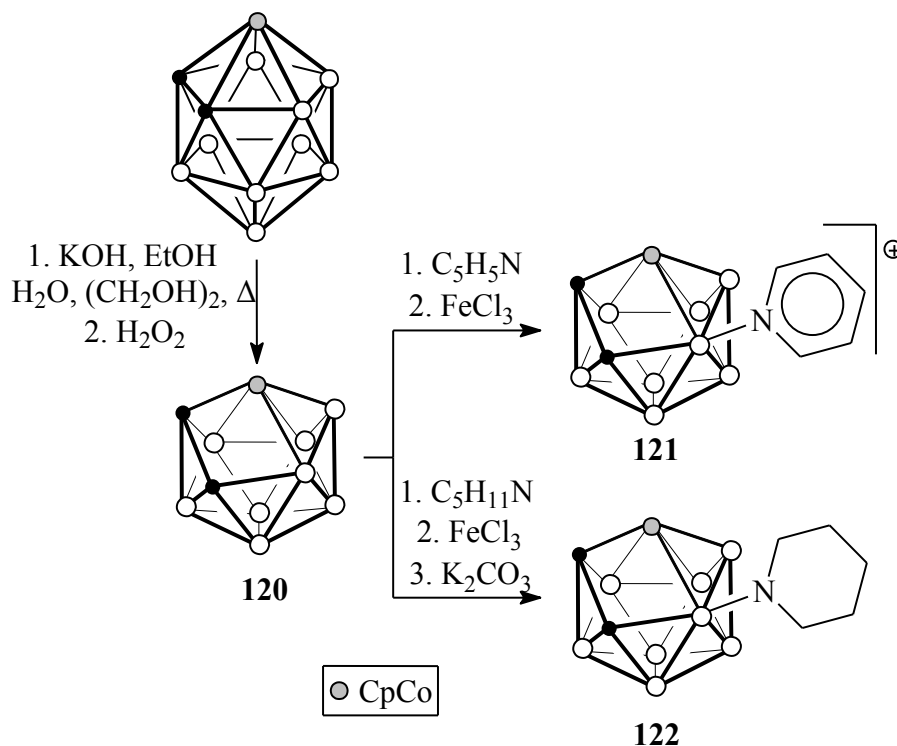


Другим важным методом синтеза 11-вершинных *изонидо*-кластеров является щелочная деградация соответствующих икосаэдрических металлакарборанов. Так, в результате этой реакции из комплекса 3-($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ получен рутенаборан 1-($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-*изонидо*-1,2,4-RuC₂B₈H₁₀ (**119**) [82]. Кроме того, в реакции был выделен продукт более глубокой деградации – 10-вершинный рутенакарборан 2-($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-*нидо*-2,5,6-RuC₂B₇H₁₁.

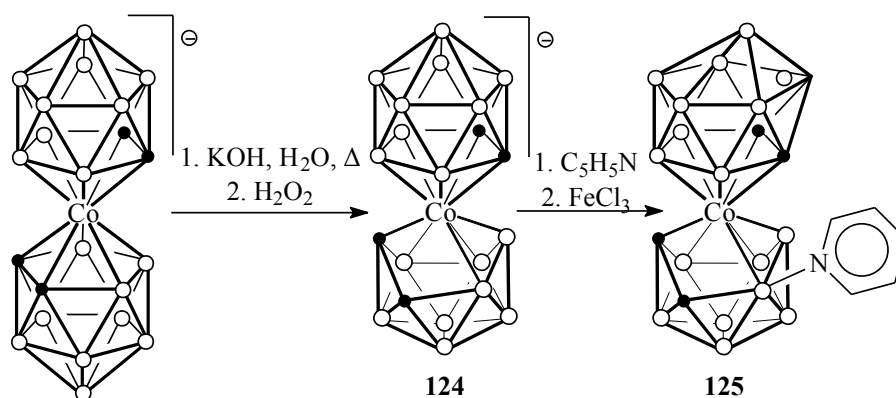


Щелочная деградация 3-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-*клозо*-3,1,2-CoC₂B₉H₁₁ приводит к 1-($\eta^5\text{-$

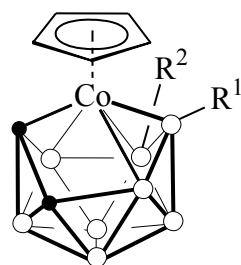
C_5H_5)-изонидо-1,2,4- $CoC_2B_8H_{10}$ (**120**) [83]. Обработка последнего пиридином с последующим окислением $FeCl_3$ приводит к $[1-(\eta^5-C_5H_5)-7-C_5H_5N\text{-изонидо-}1,2,4-CoC_2B_8H_9]^+[PF_6]^-$ (**121**), тогда как при использовании пиперидина образуется нейтральный $1-(\eta^5-C_5H_5)-7-C_5H_{11}N\text{-изонидо-}1,2,4-CoC_2B_8H_9$ (**122**) [84].



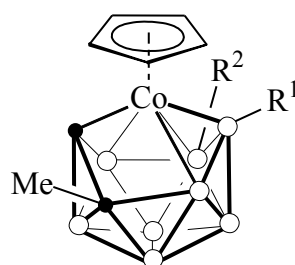
Интересно, что бискарборановый комплекс $[клозо-3',1',2'-CoC_2B_9H_{11}-(3':3)\text{-}клозо-3,1,2-CoC_2B_9H_{11}]^-K^+$ также вступает в реакцию деградации, однако, “полиэдрическому сжатию” подвергается только один из субкластеров, приводя к образованию $[клозо-3',1',2'-CoC_2B_9H_{11}-(3':1)\text{-}изонидо-1,2,4-CoC_2B_8H_{10}]^-[Me_4N]^+$ (**123**) [83]. Кобальтакарборан **123**, также как и **120**, реагирует с пиридином, и после окисления $FeCl_3$ был выделен нейтральный $клозо-3',1',2'-CoC_2B_9H_{11}-(3':1)-7-C_5H_5N\text{-изонидо-}1,2,4-CoC_2B_8H_{10}$ (**124**) [84].



В результате бромирования или меркурирования кобальтакарборанов **120** и 1-(η^5 -C₅H₅)-4-Ме-изонидо-1,2,4-CoC₂B₈H₉ (**125**), синтезированных по методу, описанному в работе [83], получен ряд их бром- и ртутьзамещенных производных: 1-(η^5 -C₅H₅)-3-R¹-6-R²-изонидо-1,2,4-CoC₂B₈H₈ (R¹ = R² = Br (**126**); R¹ = Br, R² = H (**127**); R¹ = H, R² = Br (**128**); R¹ = H, R² = HgCl (**129**)) и 1-(η^5 -C₅H₅)-3-R¹-6-R²-4-Ме-изонидо-1,2,4-CoC₂B₈H₇ (R¹ = Br, R² = H (**130**); R¹ = H, R² = Br (**131**)) [85].



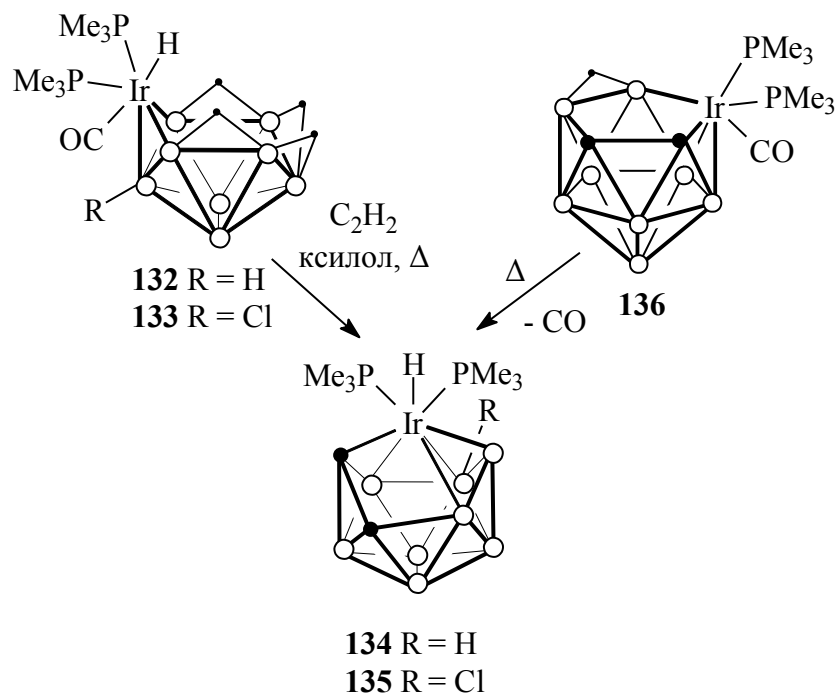
126 R¹ = R² = Br
127 R¹ = Br, R² = H
128 R¹ = H, R² = Br
129 R¹ = H, R² = HgCl



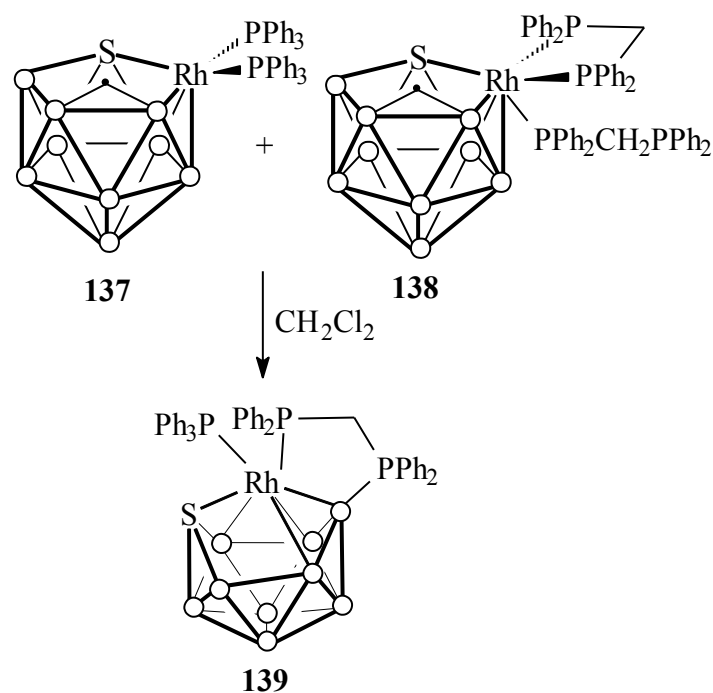
125 R¹ = R² = H
130 R¹ = Br, R² = H
131 R¹ = H, R² = Br

При нагревании в ксилоле комплексов *арахно*-(PMe₃)₂(CO)HIrB₈H₁₂R (R = H (**132**), R = Cl (**133**)) в присутствии ацетилена происходит внедрение последнего в каркас с образованием 1,1-(PMe₃)₂-1-Н-6-*изонидо*-1,2,4-IrC₂B₈H₉R (R = H (**134**), Cl (**135**)) [86]. Комплекс **134** можно получить и при термической пере-

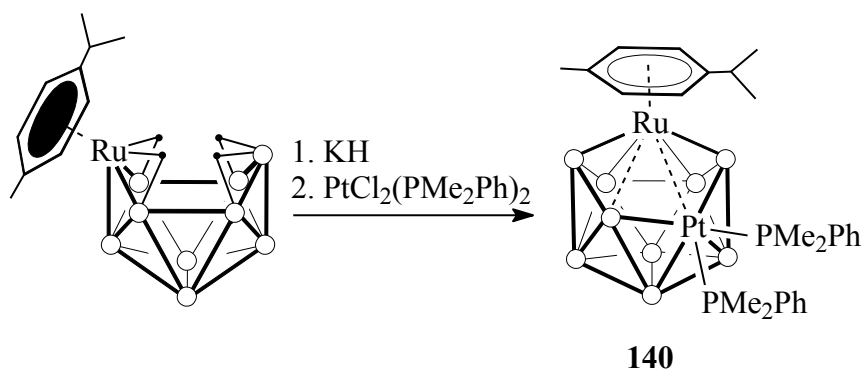
группировке иридакарборана 9,9-(PMe₃)₂-9-СО-нидо-9,7,8-IrC₂B₈H₁₁ (**136**), сопровождающейся отщеплением СО [87].



Взаимодействие эквимольных количеств двух комплексов 8,8-(PPh₃)₂-нидо-8,7-RhSB₉H₁₀ (**137**) и 8,8-(η²-PPh₂CH₂PPh₂)-9-(η¹-PPh₂CH₂PPh₂)-нидо-8,7-RhSB₉H₁₀ (**138**) приводит к образованию 1-PPh₃-μ-1,3-PPh₂CH₂PPh₂-изонидо-1,2-RhSB₉H₈ (**139**), являющегося единственным представителем 11-вершинных изонидо-металлагетероборанов [88].

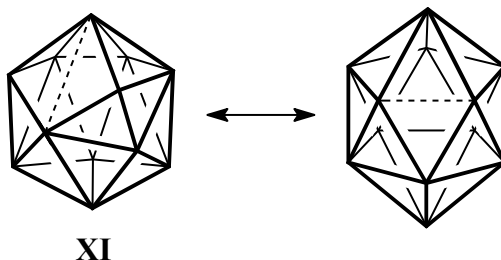


Уникальный в своем роде комплекс 1-(η^6 -*p*-MeC₆H₄^{*i*}Pr)-4,4-(PMe₂Ph)₂-изонидо-1,4-RuPtB₉H₉ (**140**) был получен наряду с 7,7-(PMe₂Ph)₂-9-(η^6 -*p*-MeC₆H₄^{*i*}Pr)-нидо-7,9-PtPtB₉H₁₁ при действии на 6-(η^6 -*p*-MeC₆H₄^{*i*}Pr)-нидо-6-RuB₉H₁₃ гидрида калия, а затем комплекса PtCl₂(PMe₂Ph)₂ [89,90]. Биметаллаборан **140** имеет 2*n*+2 СЭ (с учетом плоскоквадратного окружения Pt), что соответствует *клозо*-полиэдру. Однако, поскольку расстояния Ru(1)-Pt(4) и Ru(1)-B(7) в **140** составляют ~3.0 и ~2.6 Å соответственно и существенно больше связей Ru(1)-B(5) и Ru(1)-B(6) (~2.3 Å), авторы считают, что данная структура является переходной от *клозо* к *нидо*.

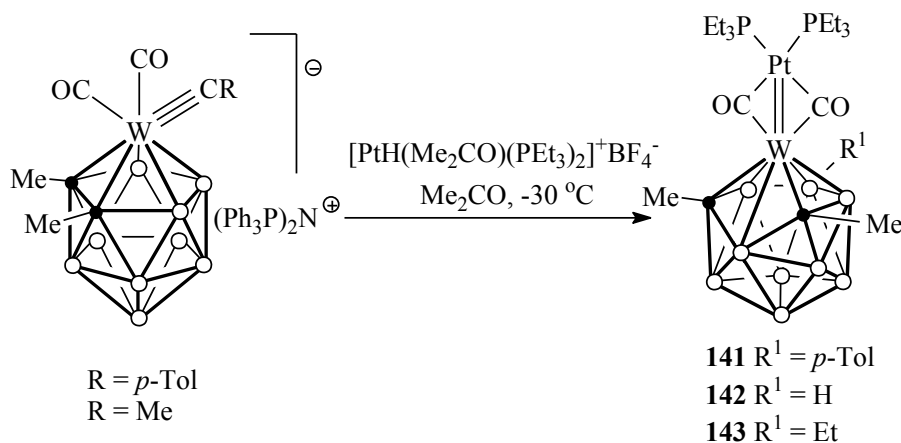


5. 12-ВЕРШИННЫЕ КЛАСТЕРЫ

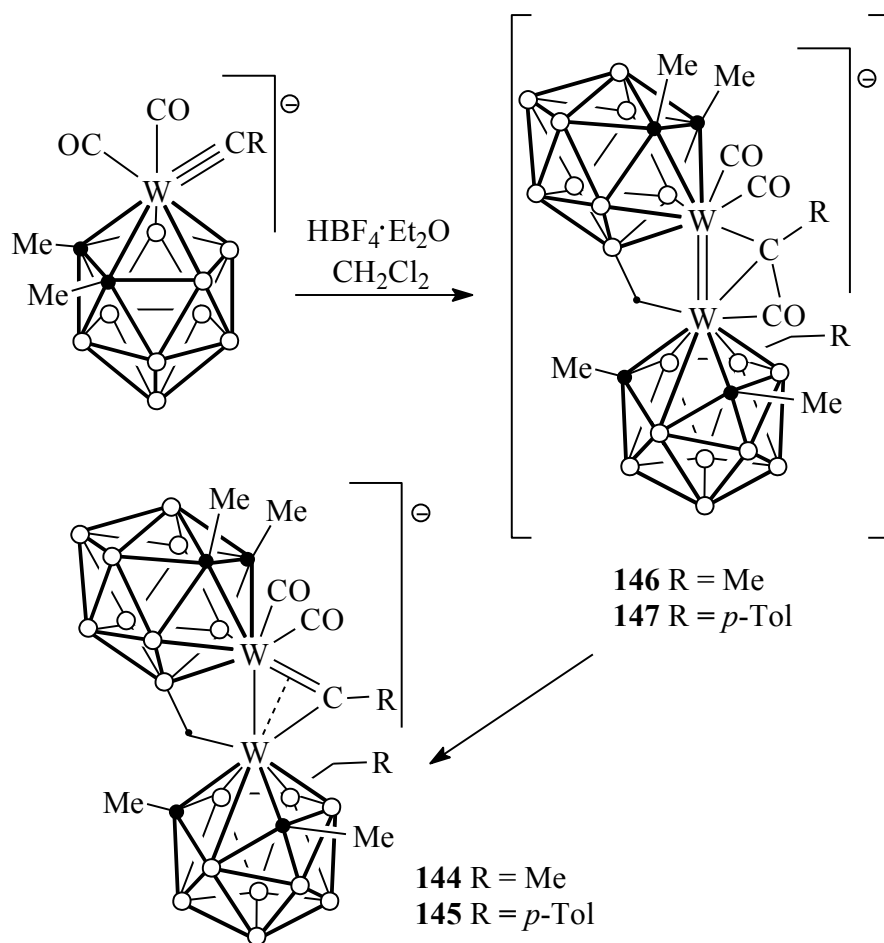
Особую группу “антиуэйдских” кластеров составляют комплексы, содержащие $2n$ СЭ и имеющие геометрию искаженного икосаэдра **XI**. Такую структуру можно перевести в правильный 12-вершинник в результате одного dsd-преобразования.



Стоуном с соавторами был получен первый представитель таких соединений – вольфрамакарбораны $\text{PtW}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{-}10\text{-CH}_2\text{-}p\text{-Tol}$ (**141**) [91,92] – в результате взаимодействия комплекса $[\text{W}(\equiv\text{C-}p\text{-Tol})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)][(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ с $[\text{транс-PtH}(\text{Me}_2\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$. В аналогичных условиях из комплекса $[\text{W}(\equiv\text{CMe})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)]^+[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ получена смесь металакарборанов $\text{PtW}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{-}10\text{-R})$ ($\text{R} = \text{H}$ (**142**), Et (**143**)) [92].

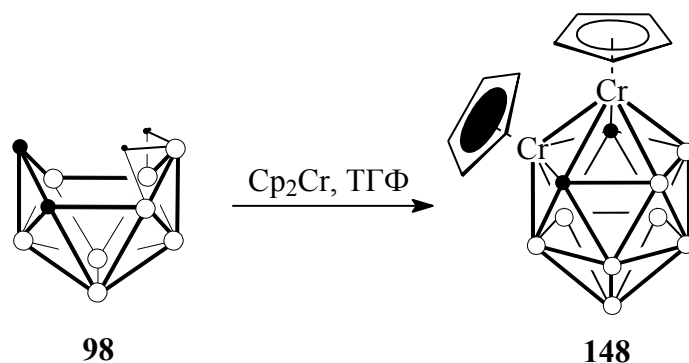


Позже было проведено протонирование комплексов $[W(\equiv CR)(CO)_2(\eta^5\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)]^- [\text{Et}_4\text{N}]^+$ ($R = \text{Me}, p\text{-Tol}$), которое привело к димерным анионным вольфрамакарборанам $[W_2(\mu\text{-CR})(CO)_2(\eta^5\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)(\eta^6\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{-}10\text{-CH}_2\text{R})]^- [\text{Et}_4\text{N}]^+$ ($R = \text{Me}$ (**144**), $p\text{-Tol}$ (**145**)). Промежуточные комплексы $[W_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-CR(CO)})(CO)_2(\eta^5\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)(\eta^6\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{-}10\text{-CH}_2\text{R})]^- [\text{Et}_4\text{N}]^+$ ($R = \text{Me}$ (**146**), $p\text{-Tol}$ (**147**)) были зафиксированы лишь спектрально [93]. Кластеры **144-147** содержат правильный и искаженный икосаэдрические фрагменты.

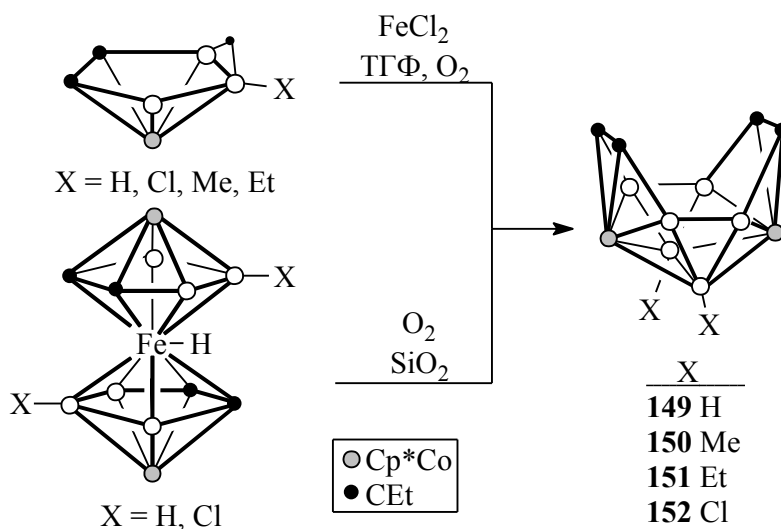


Особый интерес представляет биметаллический кластер $1,3\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{-клиззо-}1,3,2,4\text{-Cr}_2\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ (**148**), полученный при действии на карборан **98** хромацена [94]. Данный бихромакарборан имеет икосаэдрическую *клиззо*-структуру, но при

этом содержит всего $2n-4$ СЭ.

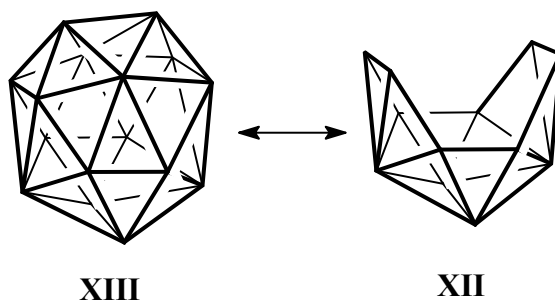


Несколько дикобальтатетракарборанов получены металл-промотируемым окислительным сдвиганием двух кобальтовых сэндвичевых комплексов. Так, в результате взаимодействия $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoEt}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_3\text{X}]^-\text{Li}^+$ ($\text{X} = \text{H, Me, Et, Cl}$) в ТГФ и FeCl_2 в присутствии $t\text{BuLi}$ был синтезирован ряд необычных комплексов $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_6\text{H}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{H}$ (**149**), Me (**150**), Et (**151**), Cl (**152**)), имеющих $2n+4$ СЭ [95]. Комплексы **149** и **152** также образуются при окислении четырехпалубных комплексов $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_2\text{X})]_2\text{FeH}$ ($\text{X} = \text{H, Cl}$) [96].

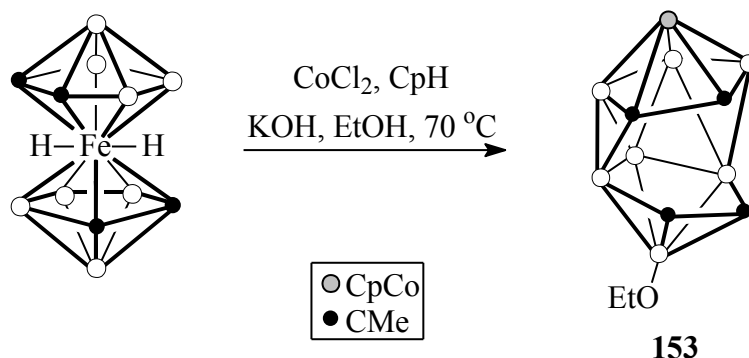


Формально кластерную геометрию, соответствующую комплексам **149-152**

(см. структуру **XII**) можно получить при удалении четырех вершин из правильного 16-вершинного полиэдра (**XIII**) симметрии T_d . Это подразумевает, что данные комплексы **149-152** имеют *кладо*-структуру и в соответствии с правилом Уэйда они должны иметь $2n+10$ СЭ, хотя реально имеют на 6 СЭ меньше, т.е. $2n+2$.

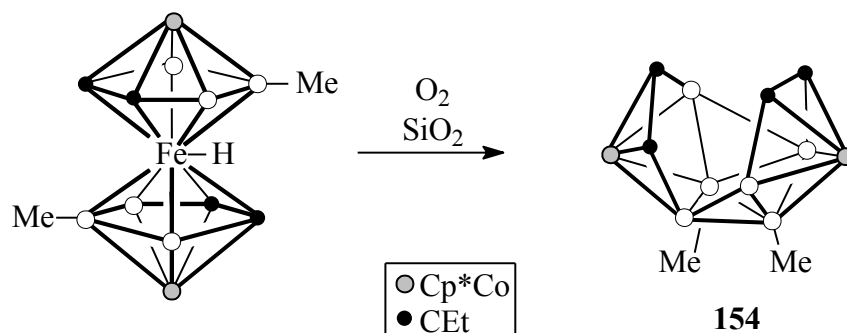


При нагревании комплекса $(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4)_2\text{FeH}_2$ в спиртовом растворе KOH в присутствии CoCl_2 и цикlopентадиена происходит сдваивание карборановых фрагментов, приводящее к образованию 1-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-2,3,7,8- Me_4 -12-OEt-1,2,3,7,8- $\text{CoC}_4\text{B}_7\text{H}_6$ (**153**) ($2n+4$ СЭ) [97,98]. Комплекс имеет геометрию сильно искаженного икосаэдра, в котором две половины частично разделены.

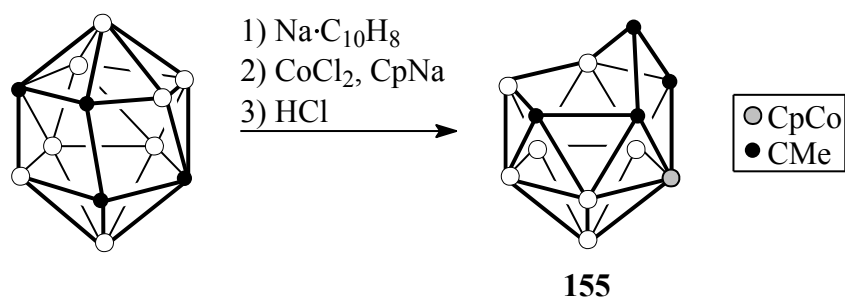


Интересно, что окисление четырехпалубного комплекса с метильными заместителями $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_2\text{X})]_2\text{FeH}$ ($\text{X} = \text{Me}$) не приводит к образованию кластера с геометрией **XII** (как это происходило в случае комплексов, где $\text{X} = \text{H}$ или Cl). Вместо этого был выделен дикобальтакарборан 1,12-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂-2,3,7,8-

Et₄-5,10-Me₂-1,12,2,3,7,8-Co₂C₄B₆H₄ (**154**) (2n+4 СЭ), имеющий структуру искаженного икосаэдра подобно комплексу **153** [96].

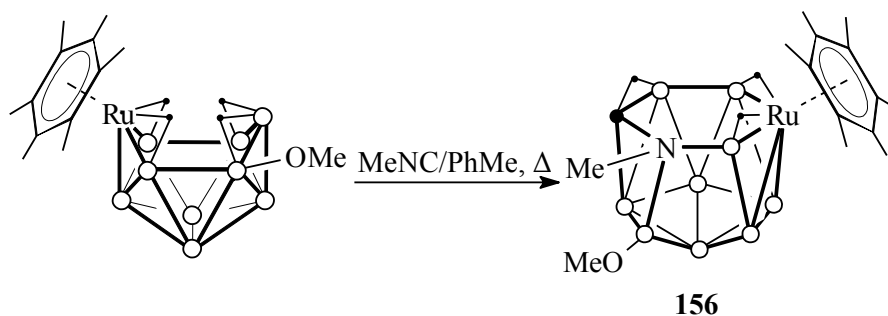


В результате воздействия на Me₄C₄B₈H₈ нафталин-натрия с последующим добавлением CoCl₂ и CpNa были получены комплексы (η⁵-C₅H₅)CoMe₄C₄B₇H₇ (**155**), σ-[(η⁵-C₅H₅)Co(η⁵-C₅H₄)]Me₄C₄B₈H₈ и (η⁵-C₅Me₅)CoMe₄C₄B₈H₈ [99]. Особый интерес представляло рентгеноструктурное исследование комплекса **155**, которое позволило установить наличие атома углерода с кластерным координационным числом 3 [100]. Несмотря на то, что кобальтакарборане **155** содержит 28 СЭ (2n+4), очевидно, что его структура более открытая, чем *нидо* (каркас содержит четырех- и пятичленную грани).



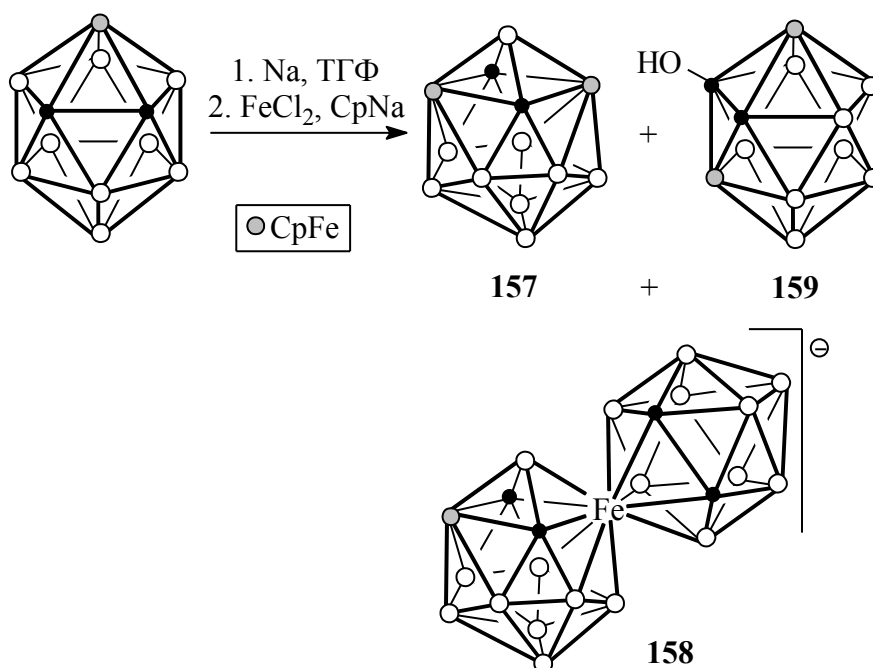
Взаимодействие *нидо*-металлаборана 6-(η⁶-C₆Me₆)-8-OMe-*нидо*-6-RuB₉H₁₂ с MeNC приводит к образованию необычного 12-вершинного рутенаазакарборана 1-Me-5-(η⁶-C₆Me₆)-7-OMe-*изоарахно*-5,1,2-RuNCB₉H₁₂ (**156**) (2n+6 СЭ),

имеющего четырех-, пяти- и шестичленную открытые грани [101].

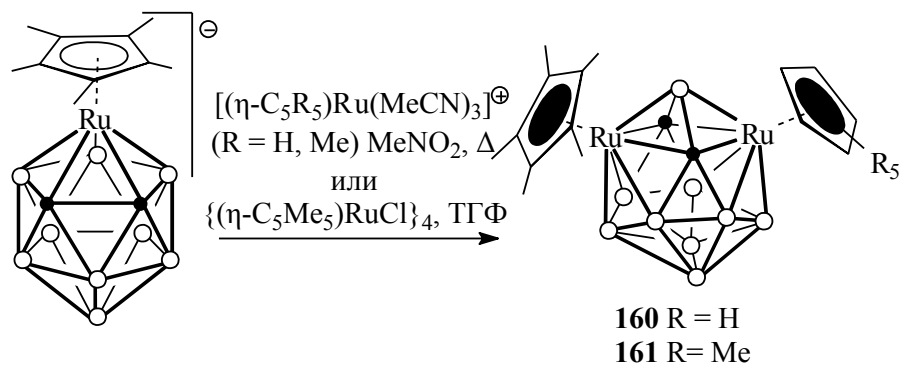


6. (13–14)-ВЕРШИННЫЕ КЛАСТЕРЫ

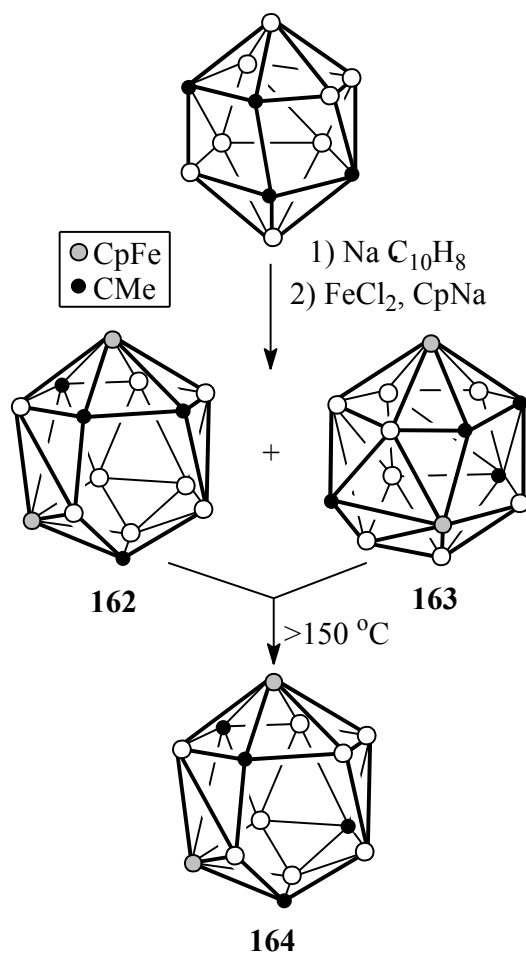
В результате реакции полиэдрического расширения из комплекса 3-(η^5 -C₅H₅)-3,1,2-FeC₂B₉H₁₁ получены 13-вершинные ферракарбораны 4,5-(η^5 -C₅H₅)₂-4,5,2,3-Fe₂C₂B₉H₁₁ (**157**) и *коммо*-кластер [4-(η^5 -C₅H₅)-5-(η^5 -1,2-C₂B₉H₁₁)-4,5,2,3-Fe₂C₂B₉H₁₁]⁻[Me₄N]⁺ (**158**), а также 12-вершинный кластер 1-ОН-3,6-(η^5 -C₅H₅)₂-3,6,1,2-Fe₂C₂B₈H₉ (**159**) [102]. Все эти комплексы являются электронодефицитными (2n CЭ).



Электрофильное внедрение $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{PF}_6$) или $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}\}_4$ в рутенакарборан 3-($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ приводит к образованию комплексов 4-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-5-($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)-4,5,2,3- $\text{Ru}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**160**), Me (**161**)), близких по строению комплексу **157** [103].



Взаимодействие $\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$ с нафталин-натрием в ТГФ с последующим добавлением FeCl_2 и CrNa приводит к образованию четырех изомерных комплексов общего состава $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\}_2\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$. Для двух из них (комплексы **162** и **163**) проведено рентгеноструктурное исследование [104]. При нагревании комплексов **162** и **163** выше 150°C наблюдается перегруппировка, приводящая к образованию нового изомера (**164**). Кластеры **162-164** имеют 30 СЭ, соответствующих *клозо*-полиэдру $(2n+2)$. Однако в каркасе содержится открытая четырех- (в комплексе **163**) или пятичленная (в комплексах **162** и **164**) открытая грань.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Rad.*, 1976, **18**, 1.
2. H. M. Colquhuon, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 619.
3. H. M. Colquhuon, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 737.
4. C.W. Jung, R.T. Baker, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 810.
5. J. Bould, N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, W.S. McDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 465.
6. R.L. Johnston, D.M.P. Mingos, P. Sherwood, *New J. Chem.*, 1991, **15**, 831.
7. D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.*, 1972, **236**, 99.
8. A. J. Welch, in *Steric Effects in Metallacarboranes in Metal Clusters in Chemistry*, Eds. P. Brownstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Wiley-VCH, 1999, p. 26.
9. R. M. Garrioch, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **614-615**, 153.
10. J. Ho, K. J. Deck, Y. Nishihara, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10299.
11. S. Aldridge, T. P. Fehlner, M. Shang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2339.
12. S. Aldridge, H. Hashimoto, K. Kawamura, M. Shang, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 928.
13. K. Kawamura, M. Shang, O. Wiest, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 608.
14. H. J. Bullick, P. D. Grebenik, M. L. H. Green, A. K. Hughes, J. B. Leach, P. C. McGowan, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1995, 67.
15. S. Aldridge, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2586.
16. S. Aldridge, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11120.

17. T. Fehlnner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1525.
18. A. S. Weller, M. S. Shang, T. P. Fehlnner, *Organometallics*, 1999, **18**, 53.
19. A. S. Weller, M. Shang, T. P. Fehlnner, *Organometallics*, 1999, **18**, 853.
20. A. S. Weller, M. Shang, T. P. Fehlnner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 1787.
21. A. S. Weller, M. Shang, T. P. Fehlnner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8283.
22. S. Ghosh, M. Shang, T. P. Fehlnner, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **614-615**, 92.
23. S. Ghosh, X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlnner, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5373.
24. S. Ghosh, M. Shang, T. P. Fehlnner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7451.
25. X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlnner, *Organometallics*, 2000, **19**, 4429.
26. J. Bould, M. Pasieka, J. Braddock-Wilking, N. P. Rath, L. Barton, *Organometallics*, 1995, **14**, 5138.
27. V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **15**, 1600.
28. J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 3255.
29. T. L. Venable, E. Sinn, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 904.
30. I. V. Pisareva, F. M. Dolgushin, O. L. Tok, V. E. Konoplev, K. Yu. Suponitskii, I. T. Chizhevsky, *Organometallics*, 2001, **20**, 4216-4220.
31. J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 257.
32. V. E. Konoplev, I. V. Pisareva, D. A. Lemenovskii, P. V. Petrovskii, O. L. Tok, F. M. Dolgushin, I. T. Chizhevsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, **67**, 936-948.
33. И. В. Писарева, Т. В. Зиневич, Ф. М. Долгушин, А. В. Сафронов, В. Е. Коноплев, И. Т. Чижевский. *Моноядерные и полиядерные металакарбораны платиновой группы (Ru, Os, Ir). Строение и особенности кластерного строения* // III Всероссийская конференция по химии кластеров “Полиядерные системы и активация CO₂”, Казань – Чебоксары, 20-25 августа, 2001, С. 46.

34. J. R. Bowser, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **17**, 4623.
35. I. V. Pisareva, V. E. Konoplev, E. V. Balagurova, A. I. Yanovsky, F. M. Dolgushin, D. N. Cheredilin, I. T. Chizhevsky, A. Franken, M. J. Carr, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy // *Boron Chemistry at the Beginning of the 21st Century*, Editorial URSS, Moscow, 2003, 271.
36. V. E. Konoplev, I. V. Pisareva, E. V. Vorontsov, F. M. Dolgushin, A. Franken, J. D. Kennedy, I. T. Chizhevsky, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 1454-1458.
37. R. P. Micciche, J. J. Briguglio, L. G. Sneddon, *Organometallics*, 1984, **3**, 1396.
38. J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 346.
39. E. G. Ditzel, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1992, **616**, 79.
40. R. Littger, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, J. T. Spencer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1472.
41. J. Bould, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1990, 1451.
42. M. Bown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1991, **598**, 45.
43. M. Bown, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **309**, C67.
44. J. E. Crook, M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 2407.
45. E. J. Ditzel, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1262.
46. J. Bould, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 465.

47. J. Bould, P. Brint, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2335.
48. J. Bould, P. Brint, X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1763.
49. K. P. Callahan, W. J. Evans, F. Y. Lo, C. E. Strouse, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 296.
50. C. W. Jung, R. T. Baker, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 810.
51. J. R. Fryer, H. Murata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 499.
52. C. W. Jung, R. T. Baker, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5782.
53. X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics*, 2001, **20**, 1479.
54. J. Bould, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 563.
55. V. E. Konoplev, F. M. Dolgushin, I. V. Pisareva, D. A. Lemenovskii, I. T. Chizhevsky, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2003, **52**, № 12, 2732-2739.
56. K. Nestor, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 455.
57. J. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 933.
58. В. Е. Коноплев, Ф. М. Долгушин, И. В. Писарева, Д. А. Леменовский, И. Т. Чижевский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2003, **52**, № 12, 2587-2594.
59. U. Doerfler, J. D. Kennedy, L. Barton, C. M. Collins, N. P. Rath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 707.
60. E. G. Kononova, L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. V. Zabula, I. V. Pisareva, V. E. Konoplev, I. T. Chizhevsky, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, № 4, 944-945.
61. Е. Г. Кононова, Л. А. Лейтес, С. С. Букалов, А. В. Забула, И. В. Писарева, В.

- Е. Коноплев, И. Т. Чижевский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2004, **53**, № 4, 905-906.
62. E. G. Kononova, L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. V. Zabula, I. V. Pisareva, V. E. Konoplev, I. T. Chizhevsky, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **390**, 279-284.
63. X. L. R. Fontaine, H. Fowkes, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 2417.
64. I. V. Pisareva, V. E. Konoplev, P. V. Petrovskii, E. V. Vorontsov, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, I. T. Chizhevsky, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6228-6237.
65. H. Fowkes, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 517.
66. M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2277.
67. S. A. Larkin, M. R. M. Bruce, A. E. Bruce, J. A. K. Bauer, V. E. Konoplev, V. P. Dyadchenko, D. A. Lemenovskii, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2004, **C60**, №9, m440-m442.
68. R.-J. Lu, J. A. Tucker, T. Zinevitch, O. Kirichenko, V. Konoplev, S. Kuznetsova et al., *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, № 26, 6535-6544.
69. R.-J. Lu, J. A. Tucker, J. Pickens, Y.-A. Ma, T. Zinevitch, O. Kirichenko, V. Konoplev, S. Kuznetsova et al., *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, № 14, 4481-4487.
70. H.-J. Yao, C.-H. Hu, J.-M. Dou, J.-D. Wei, R.-S. Jin, W. Li, P.-J. Zheng, *Polyhedron*, 1998, **17**, 1877.
71. F. M. Dolgushin, A. Yu. Kostukovich, I. V. Pisareva, V. E. Konoplev, I. T. Chizhevsky, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 493-500.
72. M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1398.
73. M. Bown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, P. MacKinnon, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 2781.

74. M. Bown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, P. MacKinnon, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 442.
75. M. Bown, J. M. Waters, X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **390**, 379.
76. R. P. Micciche, J. J. Briguglio, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3992.
77. K. Nestor, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, J. Plešek, B. Štíbr, M. Thornton-Pett, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2219.
78. C. W. Jung, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 3024.
79. M. Bown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Organometallics*, 1987, **6**, 2254.
80. M. Bown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1650.
81. В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев, *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация.*, 2014, №3, 28-32.
82. В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев, *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация.*, 2014, №4, С. 30-35.
83. В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев, *Вестник Омского университета*, 2014, **74**, №4, 65-68.
84. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7633.
85. В. Е. Коноплев. «Антиуэйдовские» металлобораны переходных металлов VI-VIII групп. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 64 с.
86. В. Е. Коноплев. Реакции «полиэдрического сжатия» в ряду карборанов. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 60 с.
87. М. В. Тачаев, В. Е. Коноплев. Соединения Ni(II), Pd(II) с аминокислотами, аденином и цитозином. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic

Publishing, 2015. – 89 с.

88. В. Е. Коноплев. Аурирование С-Н и S-Н кислот в условиях межфазного катализа. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 64 с.

89. Y. Kim, P. A. Cooke, R. Greatrex, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **550**, 341.

90. Y. Kim, Y. M. McKinnes, P. A. Cooke, R. Greatrex, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, **64**, 938.

91. M. J. Attfield, J. A. K. Howard, A. N. de M. Jelfs, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 918.

92. Г. Н. Сычева, М. В. Тачаев, С. А. Блинников, Т. Д. Пришлецова, А. А. Суво-
рова, И. Л. Дмитриева, В. Е. Коноплев. Лекции по разделам общей химии.- М.:
ФГБОУ ВПО МГУП, 2012, 160 с.

93. В. Е. Коноплев, С. А. Блинников. Лекции по разделам органической химии.
– М.: ФГБОУ ВПО МГУП, 2014. – 104 с.

94. В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев. Органическая химия: теоретические и при-
кладные аспекты: учебное пособие. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 316 с.

95. В. Е. Коноплев, И. Л. Дмитриева. Выполнение контрольных работ по дис-
циплине «Основы органической химии»: методические указания.– М.: ВНИИ-
ГиМ, 2015. – 42 с.

96. В. Е. Коноплев, Тачаев М.В. Задачи по органической химии с решениями.
Алканы, алкены, алкины и арены. – М.: ВНИИГиМ, 2015. – 94 с..

97. В. Е. Коноплев. Химия карборанов: учебное пособие. – М.: ВНИИГиМ, 2015.
– 55 с.

98. W. M. Maxwell, K.-S. Wong, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 3094.

99. W. M. Maxwell, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2174.

100. R. N. Grimes, E. Sinn, J. R. Pipal, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2087.

101. E. J. Ditzel, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, Z. Sisan, B. Štíbr, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1741.
102. C. G. Salentine, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 1498.
103. W. M. Maxwell, R. F. Bryan, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 4009.
104. W. M. Maxwell, R. Weiss, E. Sinn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 4016.

Коноплев Виталий Евгеньевич

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ МЕТАЛЛАКАРБОРАНЫ

Монография

Издается в авторской редакции

Техн. редактор А.А. Ртищев

Подписано в печать 11.02.2015. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 3,6. Тираж 100 экз. Заказ № 31.

Отпечатано в информационно-издательском отделе

ВНИИГиМ имени А.Н. Костякова

127550, Москва, ул. Б. Академическая, 44, корп. 2